

**Mössbauer-Spektroskopische
Untersuchungen
ungeordneter oxidischer
Festkörper**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo - Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

D I S S E R T A T I O N

von Marcus Menzel
aus Höfer (Nds.)

1. Referent:	Prof. Dr. K. D. Becker
2. Referent:	Prof. Dr. P. Heitjans
eingereicht am:	29. April 2004
mündliche Prüfung (Disputation) am:	26. Juli 2004

VORVERÖFFENTLICHUNGEN DER DISSERTATION

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

D. Benne, C. Rüssel, O. Lehmann, M. Menzel, D. Niemeier, K. D. Becker

„Square-wave voltammetry and Mössbauer spectroscopy in tin-doped soda-silicate and soda-lime-silicate glasses“

J. Non-Cryst. Sol., **318** (2003) 202-212

D. Benne, C. Rüssel, M. Menzel, K. D. Becker

„The Effect of Alumina on the $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ Redox Equilibrium and the Incorporation of Tin in $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Melts“

J. Non-Cryst. Solids, submitted

Tagungsbeiträge

M. Menzel, O. Lehmann, D. Benne, C. Rüssel, K. D. Becker

„Moessbauer Spectroscopy of Tin in Glasses“

Solid State Chemistry, Bratislava (2002)

Danksagung

„Was die Dinge betrifft, die wir nicht verstehen,
es *gibt* Wege, um auch sie zu verstehen.

Einmal abgesehen davon verstehen wir einige Dinge ohne weiteres,
während wir andere niemals verstehen, so sehr wir uns auch bemühen.
Das ist interessant. “

Fürst Sanenori[†]

Diese Arbeit hätte nicht die jetzige Form, ohne die Unterstützung anderer.

Insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr. K. D. Becker für die Betreuung dieser Arbeit danken und für sein großes Vertrauen bei der Bearbeitung dieses vielschichtigen Themas. Seine vielfältigen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft haben wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit und zu einer stimulierenden Arbeitsatmosphäre beigetragen.

Herrn Dr. V. Šepelák von der Akademie der Wissenschaften der Slowakei in Košice gilt mein herzlicher Dank für unsere intensiven Diskussionen und seine große Unterstützung nicht nur im wissenschaftlichen Bereich. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Iveta, Eva und Vladko für ihr Verständnis für unsere fachlichen Diskussionen, selbst zu später Stunde, bedanken. Seiner Arbeitsgruppe in Košice möchte ich für die herzliche Arbeitsatmosphäre und einen Teil der Probenpräparation danken.

Herrn Prof. Dr. Dr. C. Rüssel und Frau Dr. D. Benne vom Otto-Schott-Institut der Universität Jena danke ich für eine sehr gute Kooperation und viele anregende Diskussionen. Speziell möchte ich Frau Dr. D. Benne für die hochwertigen Glasproben danken.

Herrn Prof. Dr. K. Viswanathan und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Unterstützung bei den Röntgendiffraktionsmessungen.

Der Arbeitsgruppe Becker gebührt mein herzlicher Dank für eine tolle Zusammenarbeit und menschlichen Zusammenhalt. Es hat mir viel Spaß gemacht mit allen zusammenzuarbeiten. Mein spezieller Dank geht an Frau Talk, die mir bei meiner „Formular-Allergie“ half.

Der Arbeitsgruppe Litterst danke ich für die große Unterstützung und das Vertrauen, welches mir in jeder Hinsicht gewährt wurde. Herrn Prof. Dr. J. F. Litterst, Herr Dr. H.-H. Klauß, Herrn D. Baabe, Herrn D. Mienert und Prof. Dr. J. Hesse danke ich für Ihre vielen anregenden Diskussionen, die durch Ihren Abstand zur Materie die Richtung nicht aus dem Blick verloren haben.

Allen Korrekturlesern ist für Ihre harte Arbeit mein Dank sicher.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, die mich in der ganzen Zeit vorbehaltlos unterstützt haben und es mir ermöglichten meine Ziele zu erreichen.

[†]HAGAKURE von Yamamoto Tsunetomo (~ 1716)

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Theorie	3
2.1	Materialien	3
2.1.1	Spinelle	3
2.1.2	Silikatgläser	11
2.2	Mössbauerspektroskopie	20
2.2.1	Einführung	20
2.2.2	Temperaturabhängigkeit der Intensitäten	23
2.2.3	Wechselwirkungen der Kerne	24
2.2.4	Superparamagnetismus	27
2.2.5	Externes magnetisches Feld	28
2.3	Rasterelektronenmikroskopie	31
2.4	Magnetometermessungen	31
3	Experimenteller Teil	35
3.1	Probenpraeparation	35
3.2	Mechanische Aktivierung	36
3.3	Mössbauerspektroskopie	37
3.4	Röntgendiffraktometrie	38
3.5	REM und EDX	38
3.6	Magnetometermessungen	38
4	Untersuchung Fe²⁺-haltiger Spinelle	39
4.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials	39
4.2	Untersuchung mechanisch aktivierter Materialien	57

5	Untersuchung ^{119}Sn-haltiger Gläser	79
5.1	Einführung	79
5.2	Debye-Temperaturen	91
5.3	Einfluss der Glaswandlerkonzentration	95
5.3.1	Interpretation der Sn^{2+} -Daten	97
5.3.2	Interpretation der Sn^{4+} -Daten	101
5.4	Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung	104
5.5	Einfluss des Debye-Waller-Faktors	111
5.6	Aluminium-haltige Kalk-Natron-Silikat-Gläser	112
6	Zusammenfassung	117
A	Spinelle	119
A.1	Spinelle	119
A.1.1	FeAl_2O_4	119
A.1.2	Fe_2GeO_4	124
A.1.3	FeV_2O_4	130
B	Gläser	133
B.1	Gläser	133
B.1.1	Natrium-Silikatgläser	133
B.1.2	Natrium-Kalzium-Silikatgläser	134
B.1.3	Aluminium-Natrium-Kalzium-Silikatgläser	137

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zellstruktur eines Spinells MgFe_2O_4	4
2.2	Superaustauschwechselwirkung in magnetischen Oxiden.	8
2.3	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einiger Spinelle	11
2.4	Spezifische Wärme glasartiger und kristalliner Festkörper	14
2.5	Verhalten und Eigenschaften einer leicht glasig erstarrenden Schmelze . . .	14
2.6	Röntgendiffraktogramme für Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen . .	16
2.7	Kristallstruktur von SiO_2	17
2.8	SiO_4 -Tetraeder-Verknüpfung in kristallisierter und amorpher Kieselsäure . .	18
2.9	Eine mögliche Struktur für ein Natronsilikatglas	19
2.10	Schaubild eines Mössbauerspektrometers im Transmissionsmodus	21
2.11	Emission und Absorption von γ -Strahlung	21
2.12	Überlappung von zwei gegeneinander verschobene Resonanzlinien	22
2.13	Auswirkung verschiedener Wechselwirkungen auf Mössbauerspektren . . .	24
2.14	Die Isomerieverschiebungen als Funktion der 5s Elektronen bei Sn^{2+} . . .	25
2.15	Magnetisch aufgespaltenes Eisenspektrum	26
2.16	^{57}Fe -Mössbauerspektren von Eisen bei externem Magnetfeld	30
2.17	Das VSM Prinzip	33
2.18	Prinzipieller VSM Aufbau	34
3.1	AGO 2 Mühle Frontansicht	37
3.2	Pulverisette 6 Mühle Frontansicht	37
4.1	Röntgendiffraktogramm von FeAl_2O_4 nach der Herstellung	40
4.2	Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 bei 78 K	41
4.3	Ein von LARSSON <i>et. al.</i> publizierter Fit einer FeAl_2O_4 -Probe	42

4.4	Trigonale Verzerrung entlang einer lokalen $\langle 111 \rangle$ -Richtung	42
4.5	Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 bei 78 K	43
4.6	Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 0 min bei 9,99 K	45
4.7	Variation des Hyperfeinfelds und von ΔE_Q mit der Temperatur	46
4.8	Röntgendiffraktogramm von Fe_2GeO_4 nach der Herstellung	47
4.9	Aufspaltung von Fe^{2+} in Fe_2GeO_4 entsprechend des Kristallfeldeffektes . .	48
4.10	Mössbauerspektrum von Fe_2GeO_4 bei Raumtemperatur	49
4.11	Mössbauerspektrum von Fe_2GeO_4 bei 2 K	50
4.12	Röntgendiffraktogramm von FeV_2O_4 nach der Herstellung	51
4.13	EDX-Analyse von FeV_2O_4 nach der Herstellung	53
4.14	Gitterkonstante in Abhängigkeit der Zusammensetzung	53
4.15	Mössbauerspektrum von FeV_2O_4 bei Raumtemperatur	54
4.16	Zuordnung von Isomerieverschiebungen zu kristallographischen Plätzen . .	55
4.17	Mössbauerspektrum von FeV_2O_4 bei 5,8 K	56
4.18	REM Aufnahmen von FeAl_2O_4 nach verschiedenen Mahldauern	58
4.19	Röntgendiffraktogramm von FeAl_2O_4 nach 20 min Mahlung	59
4.20	Raumtemperaturspektren von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern . . .	59
4.21	~ 7 K-Spektren von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern	60
4.22	Magnetisierungsmessungen von FeAl_2O_4 zwischen Raumtemperatur und 4 K	61
4.23	Magnetisierungsmessungen von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern . .	62
4.24	Hysteresemessungen von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern	63
4.25	Details der Hysteresekurven von FeAl_2O_4	64
4.26	Röntgendiffraktogramm von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern . . .	66
4.27	Raumtemperatur - Spektren von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern .	67
4.28	~ 6 K-Mössbauerspektroskopie von Fe_2GeO_4 bei versch. Mahldauern . . .	68
4.29	Vergleich des Startmaterials und einer 10 min gemahlenen Fe_2GeO_4 -Probe	69
4.30	Vergleich von 0 min und 10 min gemahlenem Fe_2GeO_4 (ext. Magnetfeld) .	69
4.31	Magnetisierungsmessungen von Fe_2GeO_4 von Raumtemperatur bis 4 K . .	70
4.32	Bestimmung von μ_{eff} von Fe_2GeO_4	71
4.33	Hysteresemessungen von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern	72
4.34	Magnetisierungsmessungen von Fe_2GeO_4 bei versch. Mahldauern	72
4.35	Röntgendiffraktogramm von FeV_2O_4 bei verschiedener Mahldauer	74

4.36	RT-Mössbauerspektren von FeV_2O_4 bei versch. Mahldauern	74
4.37	Mössbauerspektren von FeV_2O_4 bei ~ 7 K für versch. Mahldauern	75
4.38	Magnetisierungsmessungen an FeV_2O_4 von Raumtemperatur bis 4 K	76
4.39	Magnetisierungsmessungen an FeV_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern	77
4.40	Hysteresemessungen an FeV_2O_4 bei $\sim 4,2$ K für versch. Mahldauern	77
5.1	Übersicht der Isomerieverschiebungsbereiche für Sn^{2+} und Sn^{4+}	80
5.2	Konventioneller Fit mit 2 Quadrupol-Dubletts für Sn^{2+}	82
5.3	Fit mit einem Quadrupol-Dublett für Sn^{2+}	82
5.4	Fit mit zwei Linien für die Sn^{4+} -Spezies	84
5.5	Ein-Linienfit unter Anwendung von Gl. 5.2 für die Sn^{4+} -Spezies	84
5.6	Beziehung zw. Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung für Sn^{2+}	85
5.7	Isomerieverschiebungen als Funktion der Valenzelektronen von Sn^{2+}	87
5.8	Der Einfluss von η auf die experimentelle Quadrupolaufspaltung.	88
5.9	Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für N10CSZ5	92
5.10	Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für N16CSZ5	93
5.11	Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für N20CSZ5	94
5.12	Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für N26CSZ5	94
5.13	Die Isomerieverschiebung von Sn^{2+} in Abhängigkeit des Natriumgehaltes	96
5.14	Die Isomerieverschiebung von Sn^{4+} in Abhängigkeit des Natriumgehaltes	96
5.15	Die Quadrupolaufspaltung von Sn^{2+} in Abhängigkeit des Natriumgehaltes	97
5.16	Die Quadrupolaufspaltung von Sn^{4+} in Abhängigkeit des Natriumgehaltes	98
5.17	Bestimmung von δ_1 aus Linienformanpassungen	98
5.18	Kristallstruktur von SnO (schwarze Modifikation)	99
5.19	Modell der Kristallstruktur von SnO_2	102
5.20	Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{2+}	106
5.21	Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+}	106
5.22	Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Sn^{2+}	107
5.23	Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Sn^{4+}	107
5.24	Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenzahlen n_s und n_p bei Sn^{2+}	108
5.25	Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+}	109
5.26	Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{2+}	109

5.27	Verhältnisse der integralen Intensitäten zum Teilchenzahlverhältnis	111
5.28	Temperaturabhängige Mössbauerspektroskopie an NCA20SZ	112
5.29	Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten von Sn^{4+} -Ionen	113
5.30	Abhängigkeit der Isomerieverschiebung der Sn^{4+} -Ionen vom Al^{3+} -Gehalt	114
5.31	Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung der Sn^{4+} -Ionen vom Al^{3+} -Gehalt	115
5.32	Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+} -Ionen	115
5.33	Mössbauerspektrum von NCA20SZ bei 373 K	116
A.1	Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 5 min Mahldauer	122
A.2	Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 20 min Mahldauer	122
A.3	Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 30 min Mahldauer	123
A.4	Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 70 min Mahldauer	123
A.5	Magnetisierungsmessung von Fe_2GeO_4 nach 10 min Mahldauer	128
A.6	Magnetisierungsmessung von Fe_2GeO_4 nach 20 min Mahldauer	129
A.7	Magnetisierungsmessung von Fe_2GeO_4 nach 30 min Mahldauer	129
A.8	Magnetisierungsmessung von FeV_2O_4 nach 10 min Mahldauer	132
A.9	Magnetisierungsmessung von FeV_2O_4 nach 30 min Mahldauer	132

Tabellenverzeichnis

2.1	Koordinaten der Gitterplätze in einer kubischen Einheitszelle eines Spinells	5
2.2	Gitterabstände in Spinellen als Funktion der Gitterparameter	6
2.3	Polyedervolumina im Spinell als Funktion der Parameter u und a	7
2.4	Berechnete Austauschenergieintegrale einiger Spinelle	9
2.5	Néel-Temperatur T_N und Sättigungsmagnetisierungen M_s einiger Ferrite . .	10
2.6	Technische Borosilicatgläser	12
2.7	Jenaer Thermometergläser	13
2.8	Vier magnetische Strukturen und ihre Mössbauerspektren	28
4.1	Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeAl_2O_4 -Startmaterial bei 78 K	41
4.2	Fitparameter vom Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 bei 78 K	44
4.3	Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeAl_2O_4 bei ~ 10 K	45
4.4	Fitparameter des Raumtemperatur Mössbauerspektrums von Fe_2GeO_4 . . .	49
4.5	Fitparameter des Mössbauerspektrums von Fe_2GeO_4 bei ~ 2 K	50
4.6	Abstände d der Spiegelebenen des Hauptprodukts im Röntgendiffraktogramm	52
4.7	Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeV_2O_4	54
4.8	Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeV_2O_4 bei ~ 6 K	56
4.9	Maxima der Magnetisierung bei externem Magnetfeld für FeAl_2O_4	63
4.10	Differenz der Magnetisierung von Abkühl- und Aufwärmkurve für FeAl_2O_4	64
5.1	Debye-Temperaturen der Gläser $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \{10\text{CaO} \cdot \} (90 - x)\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$.	92
5.2	Fitparameter der Gläser $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \{10\text{CaO} \cdot \} (90 - x)\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$	95
5.3	Elektronenverteilung in kristallinem, amorphen und rotem SnO	99
5.4	Elektronenverteilung für Sn^{2+} -Ionen Natrium-{Kalzium}-Silikatgläsern . .	100
5.5	Typische Mössbauerparameter für Sn^{4+} aus der Literatur	103

5.6	Elektronenverteilungen der Sn^{4+} -Ionen in aluminiumfreien Gläsern	104
5.7	Mössbauerparameter und Dotierung aluminiumhaltiger Gläser	113
5.8	Elektronegativitätsdifferenz für Sn^{4+} -Ionen in aluminiumhaltigen Gläsern	114
A.1	Raumtemperatur - Fitparameter von FeAl_2O_4 mittels Voigtprofilen	119
A.2	Raumtemperatur - Fitparameter von FeAl_2O_4 mittels Voigtprofilen	120
A.3	Fitparameter bei 7 K für FeAl_2O_4 mittels „powdered Crystallites“-Sites	121
A.4	Raumtemperatur - Fitparameter von Fe_2GeO_4 mittels Voigtprofilen	124
A.5	Fitparameter bei 7 K für Fe_2GeO_4 mittels „powdered Crystallites“-Sites	125
A.6	Fitparameter für Fe_2GeO_4 bei $\sim 2,6$ K mittels „powdered Crystallites“-Sites	126
A.7	Fitparameter für Fe_2GeO_4 bei $\sim 2,6$ K und externem Magnetfeld	127
A.8	Raumtemperatur - Fitparameter von FeV_2O_4 mittels Voigtprofilen	130
A.9	Fitparameter bei 7 K für FeV_2O_4 mittels „powdered Crystallites“-Sites	131
B.1	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$	133
B.2	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$	133
B.3	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $26\text{Na}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$	134
B.4	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $26\text{Na}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$	134
B.5	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 80\text{SiO}_2$	134
B.6	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 80\text{SiO}_2$	135
B.7	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$	135
B.8	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$	135
B.9	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$	136
B.10	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$	136
B.11	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $26\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 64\text{SiO}_2$	136
B.12	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $26\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 64\text{SiO}_2$	137
B.13	Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2$	137
B.14	Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2$	137
B.15	Fitparameter für Sn^{2+} in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$	137
B.16	Fitparameter für Sn^{4+} in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$	137
B.17	Fitparameter für Sn^{2+} in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$	138
B.18	Fitparameter für Sn^{4+} in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$	138

Kapitel 1

Einführung

In Festkörpern sind fast alle Eigenschaften an eine Größenskala gebunden. Unterschreitet man einen Skalenbereich, so ändern sich die Eigenschaften. Befindet man sich im Nanometerbereich zwischen Clustern (Ansammlungen weniger Atome) und makroskopischen Festkörpern, d. h. im Bereich zwischen 10^{-9} bis 10^{-7} m (1 - 100 nm) [1], haben diese Objekte oft stark geänderte physikalische Eigenschaften, wie z. B. Schmelzpunkt, magnetische Eigenschaften, Ladungskapazität und Farbe. Durch die gezielte Herstellung solcher Nanostrukturen können diese Eigenschaften in gewissen Grenzen kontrolliert werden, ohne die chemische Zusammensetzung im Großen zu ändern. Dabei lassen sich die Eigenschaften von Nanostrukturen nicht notwendigerweise aus denen der makroskopischen Struktur ableiten. Wichtige Eigenschaftsänderungen resultieren nicht nur aus kontinuierlichen Trends (z. B. die Abnahme der Schmelztemperatur mit der Größe), sondern können auch als völlig neue Phänomene auftauchen, wie z. B. Quanteneffekte, wellenartige Transportphänomene und die Vorherrschaft von Grenzflächenphänomenen.

Die Beherrschung und Nutzung des Potentials nanostrukturierter Materialien eröffnet Wege zu neuen Höchstleistungsmaterialien, wie auch neue Möglichkeiten in der Grundlagenforschung. Neue experimentelle Techniken, theoretische Modelle und Simulationen führten zur Entdeckung vieler einzigartiger Eigenschaften und Prozesse im Nanobereich. Wie die Informationstechnologie und die Biochemie ist Nanotechnologie eine Technik des einundzwanzigsten Jahrhunderts und steht noch am Anfang der Entwicklung.

Die Ziele der augenblicklichen Forschung liegen im Verständnis der isolierten Nanostrukturen, der schnellen und billigen Synthese künstlicher Strukturen in atomarer Genauigkeit und dem Design solcher Strukturen mit den gewünschten Eigenschaften. Die Nanotechnologie und Nanowissenschaft ist noch weit von diesen Zielen entfernt, doch gibt es auf allen Gebieten Fortschritte.

Für die Herstellung von Nanomaterialien existieren viele grundlegend verschiedene Methoden, wie die Lithographieverfahren der Chipherstellung, die chemischen Synthesen, die biologischen Systeme und die mechanischen Verfahren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Hochenergiemahlung, die zu den mechanischen Verfahren zählt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, schnell und billig Nanoma-

terialien, sowohl aus konventionell hergestellten makroskopischen Festkörpern, als auch aus Edukten zu gewinnen. Der **Mahlvorgang** hat sich von der reinen Zerkleinerung und Mischung durch immer höhere Mahlenergien zu einer wichtigen Methode für die Herstellung von Nanomaterialien gewandelt. OSTWALD prägte um 1919 den Begriff **Mechanochemie** als Oberbegriff für den Bereich der Chemie, in der mechanische Energie chemische und physikalische Änderungen an Substanzen in allen Aggregatzuständen hervorruft. Reagieren zwei Edukte miteinander, bezeichnet man diesen Vorgang als **Mechanosynthese**, während die 1966 von BENJAMIN *et.al.* [2] entwickelte Technik zur Herstellung von Legierungen und amorphen Metallen nach MCQUEEN [3] als **mechanisches Legieren** bezeichnet wird. Werden in einer Substanz durch mechanische Energie viele lokale Nichtgleichgewichtszustände (z. B. veränderte Bindungswinkel und -längen) erzeugt, spricht man von **mechanischer Aktivierung**.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Auswirkungen von Hochenergiemahlungen auf die Kristallstruktur und der resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaftsänderungen. Aufgrund der Komplexität der erzeugten Strukturen sind viele Fragen in diesem Bereich auch nach über 30 Jahren Forschung noch unbeantwortet geblieben und befinden sich nach wie vor im Fokus der Forschung.

Nicht nur gestörte und ungestörte kristalline Strukturen sind von Interesse, auch amorphe und glasartige Materialien sind in weiten Teilen noch unverstanden. Dabei stellt z. B. Glas ein sehr wichtiges Material des täglichen Lebens dar, dass in vielen Hochtechnologieprodukten verwendet wird. Gewünschte Eigenschaften werden in der Glasindustrie im allgemeinen durch lange Versuchsreihen gefunden und optimiert. Die Funktion und den Einfluss der beim Glasprozess verwendeten Beimengungen zu verstehen, ist zur Zeit ein sehr aktives Forschungsgebiet; auch nach über 2000 Jahren, in denen Glas von der Menschheit genutzt und weiterentwickelt wird.

Einer der wichtigsten Prozesse zur Produktion von Massenglas ist der Floatglasprozess, wie z. B. für die Herstellung von Fensterglas. In diesem Verfahren wird die flüssige Glasmasse zur raschen, planen Erstarrung auf Zinnbäder gegossen. Auf der unteren Seite wird dabei Zinn inkorporiert und verändert die optischen Eigenschaften und die Oberflächenchemie der betroffenen Glasseite. Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Zinn auf die Nahordnung im Glas.

Um in diesen Bereichen Fortschritte zu erzielen, ist es notwendig die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen nicht nur im makroskopischen Bereich zu kennen, sondern auch im nanokristallinen und atomaren Bereich. Den Einfluß der Grenzflächen und die lokalen Auswirkungen von Fremdionen zu kennen und zu verstehen, wird die Fähigkeit verbessern, neue und optimierte Materialien herzustellen.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Materialien

2.1.1 Spinelle

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien gehören zur Klasse der Spinelle, deren allgemeine Zusammensetzung,



[$M(1)$ und $M(2)$ sind Kationen und X Anionen, wie z. B. O, S, Se, Te]

lautet und die in der gleichen Kristallstruktur wie der Namensgeber MgAl_2O_4 [4] kristallisieren. Es gibt über 200 verschiedene Spinelle [5, 6], die sich durch ihre Ionensorten unterscheiden. In ihrer einfachsten Form enthält die Spinellstruktur 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei die Sauerstoffionen in einer nahezu kubisch dichtesten Kugelpackung vorliegen. Die kristallographischen Daten der Zelle sind: ($F_{1/d}^4 \bar{3}_{2/m}$; O_h^7 ; Nr. 227 in den Internationalen Tabellen) (siehe auch Abb. 2.1). Eine Einheitszelle enthält 32 Anionen und 24 Kationen, insgesamt $\Sigma = 56$ Atome. Das Bravaisgitter der konventionellen Einheitszelle ist *kubisch flächenzentriert (fcc)*, wobei die Basis aus zwei Formeleinheiten besteht. Das Anionenuntergitter bildet eine *pseudo dichteste Kugelpackung (ccp)*. Die Wiederholungseinheit der konventionellen Einheitszelle ist zweimal die der Anionen, mit der Folge, dass die Zellparameter der Spinelle relativ groß sind, z. B. für natürliches MgAl_2O_4 ist $a = 0,80898(9)\text{nm}$. Zwischen den Anionen in der kubischen Einheitszelle existieren 96 Zwischengitterplätze von denen aber nur 24 von Kationen besetzt werden. Dabei werden von den 64 tetraedrischen Plätzen nur 8 von Kationen besetzt und von den 32 oktaedrischen Plätzen sind 16 mit Kationen belegt. Die tetraedrisch koordinierten Kationen (**A**) bilden ein diamantartiges kubisches Untergitter, dessen Periodizität mit a übereinstimmt, genau wie das Untergitter der oktaedrisch koordinierten Kationen [**B**].

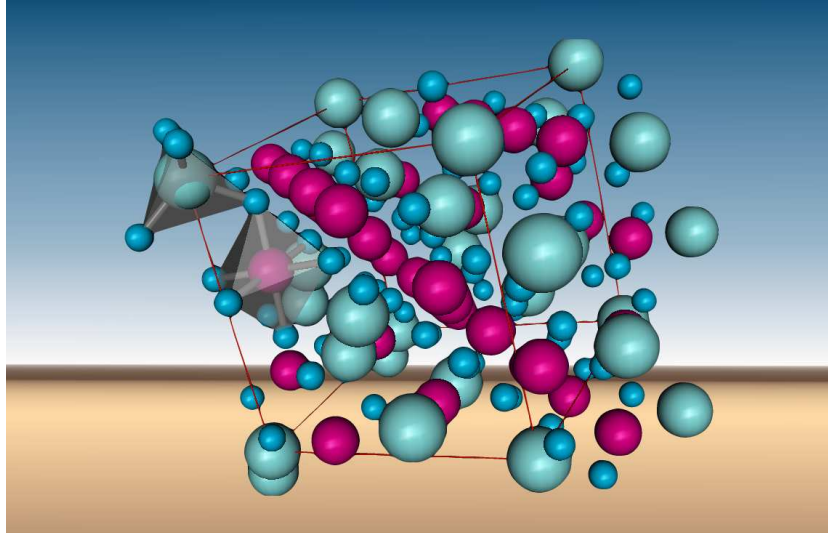


Abbildung 2.1: Zellstruktur eines Spinells MgFe_2O_4 ; Grau = Mg, Lila = Fe, Blau = O.

Die Beschreibung der Atompositionen in Spinellen ist abhängig von der Wahl des Ursprungs in der $Fd\bar{3}m$ Raumgruppe. Die konventionellen Darstellungen setzen den Ursprung entweder auf ein (A)-Platz Kation (Punktsymmetrie $\bar{4}3m$) oder auf eine oktaedrische Leerstelle (Punktsymmetrie $\bar{3}m$). Tabelle 2.1 zeigt die Koordinaten der Atome für den Fall eines Ursprungs auf einem (A)-Platz Kation mit $\bar{4}3m$ Punktsymmetrie (siehe auch Abb. 2.1).

Wie aus Tabelle 2.1 zu ersehen ist, besetzen die Anionen generell die $32e$ Positionen und benötigen daher einen zusätzlichen Parameter u , in Oxidspinellen auch Sauerstoffparameter genannt. Bei einer perfekten ccp Anordnung für einen Ursprung in $\bar{4}3m$ ist $u = 0,375$, aber normalerweise sind die Anionen aus den idealen Positionen verschoben. Die kristallographische Folge daraus ist die Änderung der Bindungslängen und -winkel, der Zwischengitterplatzgrößen und der Symmetrie der Polyeder. Wenn u größer wird, entfernen sich die Anionen von den Ionen auf den (A)-Plätzen in $\langle 111 \rangle$ Richtung. Daraus resultiert ein größeres Volumen für die (A)-Plätze, während das Volumen der [B]-Plätze kleiner wird. In Tabelle 2.2 sind Bindungslängen und ausgewählte Gitterabstände für einige Spinelle als Funktion des Anionenparameters u und des Gitterparameters a dargestellt. Für eine bestimmte Kombination von zwei Kationen verkleinert oder vergrößert sich das Anionenuntergitter durch Variation von u bis die (A)- und [B]-Platzvolumina den Radien der Kationen entsprechen. Tabelle 2.3 zeigt die Beziehung zwischen den Polyedervolumina in Spinellen und den Parametern u und a . Die Anionenuntergitterverschiebungen lassen die $\bar{4}3m$ Symmetrie der Tetraederplätze ((A)-Plätze) unverändert, die Oktaederplätze ([B]-Plätze) hingegen erleiden einen Symmetrieverlust ($m\bar{3}m \rightarrow \bar{3}m$).

Unterschiedlichste Kationenkombinationen können Spinellstrukturen bilden. Man unterscheidet dabei verschiedene Kombinationen durch die jeweiligen Kationenladungen;

Gitterplatz	Äquivalenzpunkt ^a	Punktsymmetrie	gebrochene Koordinaten
(A)-Platz Kation	8a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0; $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$
Tetraedrische Leerstelle	8b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$
[B]-Platz Kation	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$; $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$;
Oktaedrische Leerstelle	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$; $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$; $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$;
Anionen X	32e	$\bar{3}m$	u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ; \bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u ; $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u)$; $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u)$; $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u)$; $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u)$;
Tetraedrische Leerstelle	48f	mm	$\frac{1}{4}$, 0, 0; 0, $\frac{1}{4}$, 0; 0, 0, $\frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}$, 0, 0; 0, $-\frac{1}{4}$, 0; 0, 0, $-\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$; 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$, 0, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0

^aWyckoff Notation

Tabelle 2.1: Koordinaten der Gitterplätze in einer kubischen Einheitszelle eines Spinells.

2-3 ($\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$), 4-2 ($\text{Ge}^{4+}\text{Co}_2^{2+}\text{O}_4^{2-}$), 1-3-4 ($\text{Li}^{1+}\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4^{2-}$), 1-3 ($\text{Li}_{0.5}^{1+}\text{Fe}_{2.5}^{3+}\text{O}_4^{2-}$), 1-2-5 ($\text{Li}^{1+}\text{Ni}^{2+}\text{V}^{5+}\text{O}_4^{2-}$) und 6-1 ($\text{W}^{6+}\text{Na}_2^{1+}\text{O}_4^{2-}$). Die Kationenverteilung in einem Spinell ist nicht fest vorgegeben, unterliegt aber den Präferenzen der Kationen für bestimmte Umgebungstrukturen. Es wird in diesem Zusammenhang zwischen “Normalspinellen” und “Inversen Spinellen” unterschieden.

Bei den Normalspinellen, wie z. B. dem 2-3 Spinell MgAlO_4 , befinden sich die zweiwertigen Mg^{2+} Ionen auf den tetraedrischen (A)-Plätzen, während die dreiwertigen Al^{3+} Ionen die oktaedrischen [B]-Plätze besetzen. In einem inversen Spinell, wie z. B. dem 2-3 Spinell NiFe_2O_4 , sind die (A)-Plätze von den Fe-Ionen besetzt und die [B]-Plätze werden zu gleichen Teilen von den Ni- und Fe-Ionen eingenommen. Oftmals liegt die Kationenverteilung zwischen diesen Extremen und wird dann als “teilinvers” bezeichnet. Bei binären Spinellen wird die Kationenverteilung durch den Inversionsgrad koordiniert. Die generelle Strukturformel sieht wie folgt aus:

$$\left(\text{M}(1)_{1-x}^{\text{p}+} \text{M}(2)_x^{\text{q}+} \right) \left[\text{M}(1)_x^{\text{p}+} \text{M}(2)_{2-x}^{\text{q}+} \right] \text{O}_4^{2-}$$

Die runden Klammern stehen für die tetraedrisch koordinierten (A)-Plätze, die eckigen Klammern für die oktaedrisch koordinierten [B]-Plätze und x steht für den Inversionsgrad. Der Wertebereich für x geht von x = 0 für Normalspinelle, $x = \frac{2}{3}$ für zufällige Verteilung, bei teilinversen Spinellen bis zu x = 1 für inverse Spinelle.

Paarungen^a	Abstand der Gitterplätze	Koordination^b
$A_{8a} - X_{32e}$	$\sqrt{3}a(u - 1/4)$; <i>ideal ccp</i> : $(\sqrt{3}/8)a$	4
$A_{8a} - \square_{16c}$	$(\sqrt{3}/8)a$	4
$A_{8a} - \triangle_{48f}$	$(1/4)a$	6
$A_{8a} - \triangle_{48f}^{2nd n.n.}$	$(\sqrt{2}/4)a$	12
$A_{8a} - B_{16d}$	$(\sqrt{11}/8)a$	12
$A_{8a} - A_{8a}$	$(\sqrt{3}/4)a$	4
$A_{8a} - \triangle_{8b}$	$(\sqrt{3}/4)a$	4
$B_{16d} - \triangle_{8b, 48f}$	$(\sqrt{3}/8)a$	8 (2: 8b, 6: 48f)
$B_{16d} - X_{32e}$	$a [2(u - 3/8)^2 + (5/8 - u)^2]^{1/2}$; <i>ideal cpp</i> : $(1/4)a$	6
$B_{16d} - B_{16d}$	$(\sqrt{2}/4)a$	6
$B_{16d} - \square_{16c}$	$(\sqrt{2}/4)a$	6
$B_{16d} - \triangle_{8b}$	$(\sqrt{11}/8)a$	6
$B_{16d} - \triangle_{48f}^{2nd n.n.}$	$(\sqrt{11}/8)a$	12
$(X_{32e} - X_{32e})_1$	$2\sqrt{2}a(u - 1/4)$; <i>ideal cpp</i> : $(\sqrt{2}/4)a$	3 ^c
$(X_{32e} - X_{32e})_2$	$2\sqrt{2}a(u - 1/4)$; <i>ideal cpp</i> : $(\sqrt{2}/4)a$	3 ^d
$(X_{32e} - X_{32e})_3$	$2a [(u - 3/8)^2 + 1/32]^{1/2}$; <i>ideal cpp</i> : $(\sqrt{2}/4)a$	6
$\triangle_{8b} - X_{32e}$	$\sqrt{3}a(1/2 - u)$; <i>ideal cpp</i> : $(\sqrt{3}/8)a$	4
$(\triangle_{48f} - X_{32e})_1$	$a [2(u - 1/4)^2 + (1/2 - u)^2]^{1/2}$; <i>ideal cpp</i> $(\sqrt{3}/8)a$	4
$(\triangle_{48f} - X_{32e})_2$	$a [(u - 1/4)^2 + 2(1/2 - u)^2]^{1/2}$; <i>ideal cpp</i> $(\sqrt{3}/8)a$	4
$\square_{16c} - X_{32e}$	$a [2(u - 3/8)^2 + (u - 1/8)^2]^{1/2}$; <i>ideal cpp</i> $1/4a$	6

^a \square = leerer [B]-Platz, \triangle = leerer (A)-Platz

^b Anzahl der gleichen Nachbarbindungen, bezogen auf die erste Spezies in der Spalte **Paarungen**

^c "unshared" Anionen, geteilt von 2 Oktaederleerstellen (16c, 16c) und 2 Tetraedern (8a, 48f leer)

^d "shared" Anionen, geteilt von 2 Oktaedern (16d, 16d) und 2 Tetraederleerstellen (8b, 48f)

Tabelle 2.2: Bindungslängen und ausgewählte Gitterabstände in Spinellen, als Funktion des Anionenparameters (u) und des Gitterparameters (a).

Es gibt eine Reihe von Einflüssen auf die Kationenverteilung in Spinellen. Prinzipiell sind das die elektrostatischen Einflüsse der Gitterenergie, die Kristallfeld-Stabilisierungsenergie, die Kationenladung, die Kationenradien und die Temperatur. BARTH und POSNJAK [7, 8, 9] zeigten, dass viele Materialien mit Spinellstruktur einen signifikanten Anteil an Kationenunordnung aufweisen können. Um die experimentellen Ergebnisse in Spinellen zu erklären, wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Dabei ist einer der ersten und einfachsten, die Annahme eines perfekten ionischen Kristalls. VERWEY *et al.* [10] berechneten die Made-

Polyeder-volumen	Polyedervolumenausdruck ^a	Polyedersymmetrie
$V_{tet}^{A_{8a}}$	$8/3 a^3 (u - 1/4)^3$; <i>ideal cpp</i> : $1/192 a^3$	regulärer Tetraeder, $\bar{4}3m$
$V_{tet}^{A_{8b}}$	$8/3 a^3 (1/2 - u)^3$; <i>ideal cpp</i> : $1/192 a^3$	regulärer Tetraeder, $\bar{4}3m$
$V_{tet}^{A_{48f}}$	$1/3 a^3 (1/2 - u)(u - 1/4)$; <i>ideal cpp</i> : $1/192 a^3$	irregulärer Tetraeder, $mm2$ (ideal ccp: Tetraeder $\bar{4}3m$)
$V_{oct}^{B_{16d}}$	$16/3 a^3 (1/2 - u)^2 (u - 1/8)$; <i>ideal cpp</i> : $1/48 a^3$	irregulärer Oktaeder, $\bar{3}m$ (ideal ccp: Oktaeder $m\bar{3}m$)
$V_{oct}^{B_{16c}}$	$16/3 a^3 (u - 1/4)^2 (5/8 - u)$; <i>ideal cpp</i> : $1/48 a^3$	irregulärer Oktaeder, $\bar{3}m$ (ideal ccp: Oktaeder $m\bar{3}m$)
$V_{oct}^{X_{32e}}$	$1/192 a^3$	irregulärer Tetraeder, $mm2$

^aUrsprung = $\bar{4}3m$, Konvertierung zu $\bar{3}m$ erfolgt durch Substitution von u mit $u + 1/8$

Tabelle 2.3: Polyedervolumina im Spinell als Funktion der Parameter u und a .

lungkonstante als Funktion des Sauerstoffparameters u und der Ladungsverteilung zwischen (A) und [B]-Plätzen. Unter Einbeziehung der Born-Abstoßung, ionischer Ordnung [11] und der Anionenpolarisation [12] ließ sich die beobachtete Kationenverteilung ungefähr modellieren. Ist $u > 0,381$, so ist der Normalspinell stabiler, während für $u < 0,381$ der inverse Spinell die höhere Madelungkonstante besitzt und favorisiert wird.

Diese Modelle lassen die bevorzugten Koordinationen für (A), bzw. [B]-Plätze einiger Kationen unberücksichtigt, wie z. B. Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Ge^{4+} . Die Anwendung der Kristallfeldtheorie auf die Übergangsmetallionen durch MCCLURE [13] und DUNTIZ *et al.* [14] ergab bei sehr großen Kristallfeldenergien, Vorlieben dieser Ionen für die oktaedrischen Plätze. Spätere Arbeiten wurden auf semiempirischer thermodynamischer Basis [15, 16, 17, 18] durchgeführt. Die Kationenverteilung nur auf theoretischer Basis vorherzusagen ist schwierig, da die Ionisierungsenergie der Übergangsmetalle relativ klein und oft von der gleichen Größenordnung ist wie die Gitterenergie oder die Vorzugsenergien [19].

Magnetische Eigenschaften von Spinellferriten

Der Magnetismus von Oxiden ist bedeutend komplexer als der von Metallen und zeigt meistens antiparallele Spinanordnungen. In NÉEL's Theorie [20] über den *Ferrimagnetismus* resultiert das magnetische Verhalten aus dem Vorhandensein von zwei *antiparallelen magnetischen Untergittern unterschiedlicher Stärke*. Spinelle zeigen einen magnetischen Übergang zweiter Ordnung, wobei die Übergangstemperatur T_N als Néel Temperatur bezeichnet wird. Mit steigender Temperatur kommt es zu einem Übergang vom geordneten ferrimagnetischen Zustand ($T < T_N$) zu einem ungeordneten paramagnetischen Zustand ($T > T_N$). Aufgrund der relativ großen Abstände zwischen den Kationen sind die magnetischen Wechselwirkungen

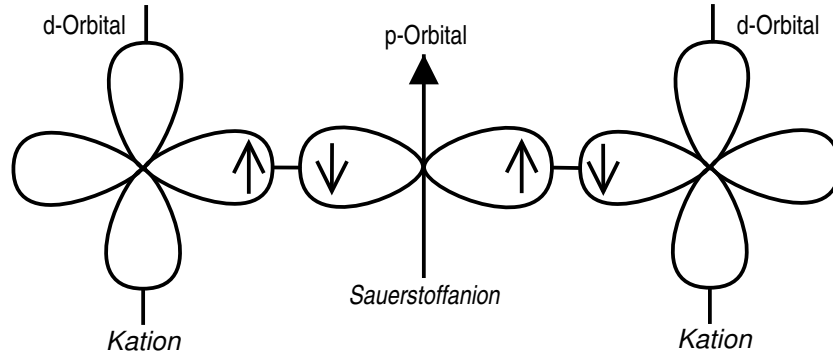


Abbildung 2.2: Superaustauschwechselwirkung in magnetischen Oxiden.

indirekter Natur, hier wirkt das Anion als neutraler Vermittler (siehe Abb. 2.2). Ein qualitatives Modell für diese indirekte Wechselwirkung wird als Superaustausch [21, 22] bezeichnet. Hier sind zwei Übergangsmetallionen durch ein Sauerstoffanion getrennt. Das Anion hat kein resultierendes magnetisches Moment, da es vollständig gefüllte Schalen vom p -Typ hat, wobei jedes p -Orbital zwei Elektronen enthält, nach dem Pauli-Prinzip eines Spin-up und eines Spin-down. Wenn sich ein Kation dem O^{2-} nähert, kann es zu einer teilweisen Überlappung zwischen einem p -Orbital des Sauerstoffions und einem sterisch passenden d -Orbital des Metallions kommen. Voraussetzung ist, dass die Spins der beiden Orbitale antiparallel zu einander (parallele Spins stoßen sich ab) stehen. Unbesetzte $3d$ Zustände stehen für eine teilweise Besetzung durch Elektronen mit antiparalleler Ausrichtung zur Verfügung. Eine Überlappung zwischen dem anderen Kation und dem O^{2-} führt daher ebenfalls zu einer antiparallelen Spinkonfiguration und folglich zu einer antiparallelen Ordnung zwischen den Kationen. Das O^{2-} -Ion bleibt als reiner Vermittler neutral und koppelt nur die Elektronen der beiden Kationen. Ein allgemeiner semiempirischer Ansatz wurde von Anderson [23] diskutiert.

Die zwischen den Kationen ausgetauschte Spindichte hängt beim Superaustausch in Spinellen stark von der Kationen-Anionendistanz und vom Winkel zwischen den Kationen und dem dazwischenliegenden Sauerstoffanion ab. Der Austausch ist am effektivsten bei einem Winkel von 180° zwischen den Kationen, allerdings wird in Spinellen nur ein (A)-O-[B] Winkel von $125,2^\circ$ (entsprechend einer idealen kubisch flächenzentrierten Struktur) gefunden, der jedoch auch zu signifikanten Wechselwirkungen führt. Magnetische [B]-O-[B] und insbesondere (A)-O-(A) Wechselwirkungen sind aufgrund ihrer kleineren Winkel und größeren Kationen-Anionenabstände benachteiligt. Nach Heisenberg kann die Austauschenergie nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$E_{ex} = -2J_{ex}s_1s_2 \cdot \cos\Theta \quad . \quad (2.1)$$

Dabei ist J_{ex} das Austauschintegral, s_1 und s_2 sind die wechselwirkenden Spins und Θ ist der relative Winkel zwischen den Spins. Für Festkörper muss eine Summation über alle Spinpaare durchgeführt werden um die Gesamtaustauschenergie zu erhalten.

Substanz	Interaktion	Austauschintegral J_{ex} (K)	Referenz
MnFe ₂ O ₄	Fe(A)-O-Fe[B]	-18,4	[24]
	Mn(A)-O-Fe[B]	-12,1	
CoFe ₂ O ₄	Fe(A)-O-Fe[B]	-20,1	[24]
	Co(A)-O-Fe[B]	-13,7	
MgFe ₂ O ₄	Fe(A)-O-Fe[B]	-22,5	[25]
	Fe(A)-O-Fe(A)	-7,0	
	Fe[B]-O-Fe[B]	-11,5	
	Fe(A)-O-Fe[B]	-23,0	[26]
	Fe(A)-O-Fe(A)	-5,2	
	Fe[B]-O-Fe[B]	-9,0	
NiFe ₂ O ₄	Fe(A)-O-Fe[B]	-15,8	[27]
	Fe(A)-O-Fe(A)	-29,2	
	Fe[B]-O-Fe[B]	+26,3 ^a	
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	Fe(A)-O-Fe[B]	-24,0	[28]
	Fe(A)-O-Fe(A)	-19,5	
	Fe[B]-O-Fe[B]	+10,6	

^aPlus entspricht einer ferromagnetischen Wechselwirkung

Tabelle 2.4: Berechnete Austauschenergieintegrale einiger Spinelle.

Bei den Fe³⁺(A)-O-Fe³⁺[B]-Wechselwirkungen verschiedener Spinelle betragen die Austauschintegrale etwa $J_{(A)-O-[B]} = -21,3$ K. Durch einen Vergleich der Néel-Temperaturen kann man die relative Stärke der (A)-O-[B] und der [B]-O-[B]-Wechselwirkung zeigen. Als Beispiel dienen in diesem Fall ZnFe₂O₄ und Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄. Deren Spinanordnungen sehen wie folgt aus:

- (Zn)[Fe↑Fe↓]O₄
- (Fe↑)[Li_{0,5}Fe_{1,5}↓]O₄

Die Néel Temperatur $T_N = 958$ K von Lithiumferrit ist die höchste bei Spinellen gefundene [29], während T_N von Zinkferrit mit $T_N = 9 - 11$ K die niedrigste [30] ist. Die dominante (A)-O-[B]-Wechselwirkung bei vollinversen Spinellen ((Fe↑)[Me↓Fe↓]O₄) führt nahe 0 K zu einem gesättigten Magnetismus, der nur vom magnetischen Moment des Me Kations abhängt. Da eine antiparallele Anordnung die magnetischen Momente von Fe³⁺ auf

oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen aufhebt, hängt das Nettomoment wesentlich vom zweiwertigen Kation ab.

$$M(T) = M_{(A)}(T) - M_{[B]}(T) \quad (2.2)$$

Die Sättigungsmagnetisierung M_s^\dagger kann geschrieben werden als:

$$M_s = \frac{8n\mu_B}{V} \quad , \quad (2.3)$$

Hier ist n die Zahl der Bohr'schen Magnetonen μ_B [31] pro Formeleinheit $MeFe_2O_4$ und V ist das Volumen der Einheitszelle. Tabelle 2.5 [29] zeigt berechnete und gemessene Sättigungsmagnetisierungen einiger Spinelle.

Substanz	T_N (K)	n_{calc}	n_{exp}	$M_{s,(0K)}$ (kA/m)	$M_{s,(300K)}$ (kA/m)
Fe_3O_4	858	4	4,1	510	480
$NiFe_2O_4$	858	2	2,3	300	270
$CoFe_2O_4$	793	3	3,7	475	425
$MnFe_2O_4$	573	5	4,6	560	400
$CuFe_2O_4$	728	1	1,3	160	135
$ZnFe_2O_4$	9	0	0	0	0

Tabelle 2.5: Néel-Temperatur T_N und Sättigungsmagnetisierungen M_s einiger Ferrite.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Untergitter wird durch gekoppelte Brillouinfunktionen [27, 32] beschrieben, wobei die einzelnen Verläufe sehr verschieden sind, da jedes Untergitter seine eigene Temperaturabhängigkeit aufweist. Daraus folgt, dass es für jede Koordination eigene Magnetisierungskurven ($M(T)$, $\chi(T)$) gibt, die vom Vorzeichen und der relativen Stärke der [B]-O-[B] und (A)-O-(A) Wechselwirkungen im Vergleich zur (A)-O-[B] Wechselwirkung abhängen. χ ist die magnetische Suszeptibilität, die wie folgt definiert ist:

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{\text{Magnetisierung}}{\text{angelegtes Magnetfeld}} \quad . \quad (2.4)$$

Abb. 2.3 zeigt Magnetisierungskurven einiger Spinelle für Temperaturen $T < T_N$.

[†] M_s wird gewöhnlich in emu/g angegeben. Zur Umrechnung in A/m müssen die Magnetisierungen mit der Dichte ρ und 10^3 multipliziert werden.

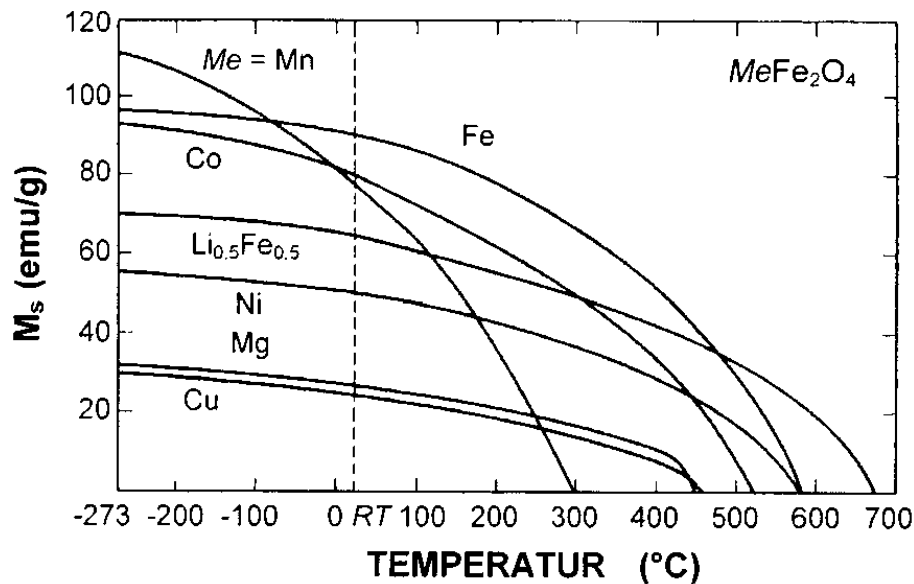


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung verschiedener Spinelle [29].

2.1.2 Silikatgläser

Glas ist ein dem Menschen schon seit langer Zeit bekannter Werkstoff. Die ersten genutzten Gläser dürften natürlich entstandene Gläser wie Obsidian (Gesteinsschmelzen mit einem hohen Kieselsäuregehalt; Vulkanglas) gewesen sein. Die ersten von Menschenhand hergestellten Gläser stammen aus Ägypten und wurden vor ca. 4000 Jahren als Beiprodukte der Tonbrennerei erschmolzen.

Zu Anfang hatte Glas nur als Schmuckgegenstand Bedeutung, doch bald nutzte man die günstigen Verarbeitungseigenschaften zur Herstellung von Fensterglas, Flaschen und Linsen. In dieser geschichtlichen Periode wurde nicht nach der Natur des Glases gefragt.

Ab 1800 gelang es FRAUNHOFER und dem Uhrmacher GIUNAND durch ein spezielles Rüttelverfahren erstmals größere homogene Glasscheiben herzustellen. Die damals oft auftretenden Inhomogenitäten in den Glasschmelzen waren ein Problem welches lange Zeit die systematische Untersuchung von Glaszusammensetzung und Glaseigenschaften verhindert hat. FRAUNHOFER legte mit seinen 7 "Glasoxyden" (Si, Ca, K, Al, Fe, Pb) im Jahre 1834 einen Grundstein zur Glaschemie. Bis 1871 gelang es HARCOURT 20 weitere Elemente[†] in der Glasherstellung zu verwenden. Der von Ihm entwickelte sehr fortschrittliche Schmelzapparat war ein weiterer wichtiger Schritt zur systematischen Untersuchung von Gläsern. Der nächste Schritt wurde durch das Forschertrio ABBE-SCHOTT-ZEISS in Jena erzielt. Die

[†]Li, Be, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, As, Sb, Sn, Tl, W, Mo, V, Ti, B, P, F und andere

Zusammensetzung in Masse-%	Jenaer Geräteglas 20	Jenaer Duranglas	Jenaer Rasothermglas	Pyrexglas (USA)
SiO ₂	76	74	78	80,8
B ₂ O ₃	7	14	12,5	12,0
Na ₂ O	6,5	4,5	5,5	4,3
BaO	4,0	3,0	-	-
Al ₂ O ₃	4,5	3,5	3,0	2,2
Fe ₂ O ₃ , CaO				
As ₂ O ₃ , F, K ₂ O	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Thermische Ausdehnung $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{20-100} = 46$	$\alpha_{20-100} = 38$	$\alpha_{20-100} = 33$	$\alpha_{20-100} = 33$
Tg-Wert (°C)	550	534	527	560

Tabelle 2.6: Technische Borosilicatgläser

durch SCHOTT synthetisierten Gläser hatten zum ersten Mal eine so hohe Qualität, dass sie sich für spektroskopische Untersuchungen eigneten und systematisches Arbeiten an der Zusammensetzung-Eigenschaft-Beziehung ermöglichten. Nun war es erstmals möglich, den Einfluss bestimmter Ionen auf einzelne Glaseigenschaften hin zu untersuchen.

Mit dieser systematischen Untersuchung kam es zu bedeutenden Entwicklungen der Glasmischung hin zu optimierten Eigenschaften für eine bestimmte Anwendung, z. B. Geräteglas, Laborglas (siehe Tabelle 2.6). Ein bei allen Gläsern wichtiger Wert ist die Glastemperatur T_g , unterhalb derer das Glas metastabil ist. Die Glastemperatur stellt definitionsgemäß den Wendepunkt in der Kurve der spezifischen Wärme über der Temperatur dar (siehe Abb. 2.4).

Als Beispiel möge die Entwicklung eines neuen Thermometerglases dienen. Vor 1884 führte das Messen höherer Temperaturen mit Quecksilberthermometern zu einer irreversiblen Ausdehnung des Glases, die bei anschließenden Messungen tiefer Temperaturen zu relativ großen Messfehlern führte[†]. Otto SCHOTT erkannte nach wenigen Schmelzversuchen, dass die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium und Kalium im Glas eine große Temperaturausdehnung zur Folge hat und entwickelte eine angepasste Glasmischung (siehe Tabelle 2.7).

Wie definiert sich Glas ?

Führt man einem Kristall Wärme zu, so beginnen seine Atome stärker um die Ruhelage herum zu schwingen. Am Schmelzpunkt werden die Schwingungen so stark, dass die Atome nicht mehr auf ihre Plätze zurückkehren - der Kristall beginnt zu schmelzen und die innere

[†]Nullpunktsdepression: nach einer Messung bei 100°C werden bei 0°C z. B. -0,7°C angezeigt

Zusammensetzung in Masse-%	Jenaer Normalglas 16 ^{III} (1885)	Jenaer Thermometerglas 59 ^{III}	Jenaer Thermometerglas 2950 ^{III} (Supremax)
SiO ₂	67	72	53
B ₂ O ₃	2	12	10
Na ₂ O	14,5	11	-
CaO	7,0	-	5,0
ZnO	7,0	-	-
Al ₂ O ₃	2,5	11	21
MgO	-	-	10
Nullpunkts- depression (°C)	0,08	0,04	0,03
Anwendungs- bereich (°C)	360	510	625

Tabelle 2.7: Jenaer Thermometergläser

Energie des Systems erhöht sich um die Schmelzwärme. Bei einer kristallinen Erstarrung wird die gesamte Schmelzwärme als Kristallisationswärme wieder frei. Bei einer glasig-amorphen Erstarrung der Schmelze kommt es zu keiner weitreichenden geordneten Struktur und folglich wird nicht die volle Schmelzwärme als Kristallisationswärme frei.

Zu einer glasigen Erstarrung kommt es, wenn die Viskosität einer Schmelze bei der Abkühlung stark ansteigt, z. B. zeigen Silikatbausteine große Tendenzen dreidimensionale, verknüpfte Netzwerke zu bilden.

Erste systematische Untersuchungen bezüglich des Zusammenhanges von Glasbildung und Abkühlgeschwindigkeit wurden von TAMMANN 1903 - 1933 durchgeführt. Hinsichtlich der glasartigen oder kristallinen Erstarrung bestimmen zwei Faktoren das Verhalten der Schmelze, wobei beide vom Grad der Unterkühlung abhängen:

- die Zahl der sich bildenden Kristallisationskeime pro Volumen- und Zeiteinheit
- die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Keime

Abb. 2.5 zeigt die Ergebnisse TAMMANNs, dabei ist zu erkennen, dass es bei einer Abkühlung von Schmelzen zwei Prozesse gibt, die das Kristallwachstum maßgeblich beeinflussen. Die Abb. 2.5 zeigt den Grad der Unterkühlung auf der x-Achse. Bei kleinen Unterkühlungen ist die Viskosität der Schmelze klein und durch die Beweglichkeit der Ionen die Keimwachstumsraten groß. Steigt der Grad der Unterkühlung an, so wächst auch die Viskosität an, was

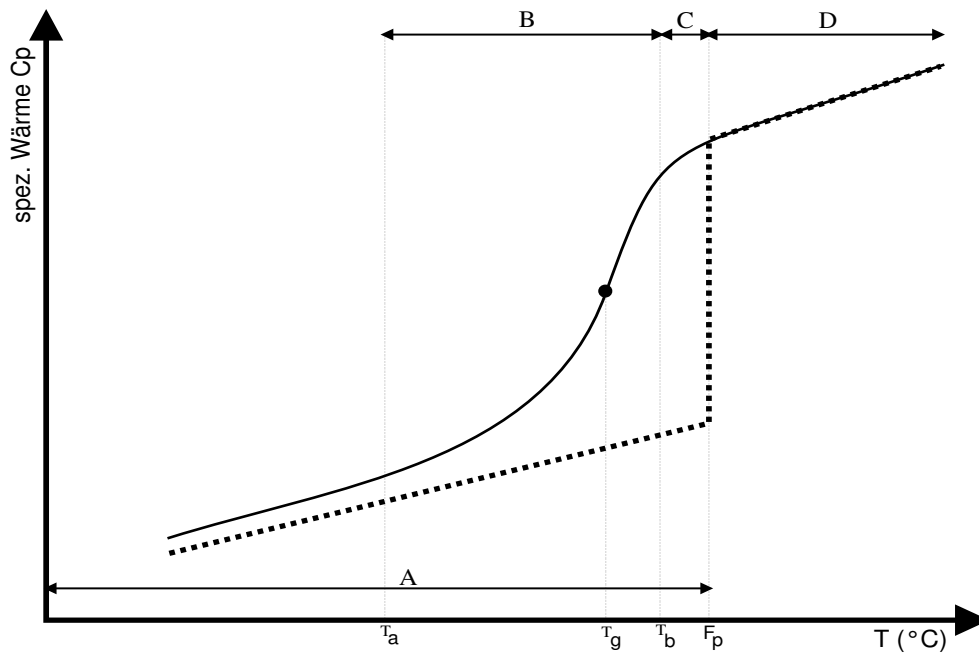


Abbildung 2.4: Änderung der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen für glasartige und kristalline Festkörper.

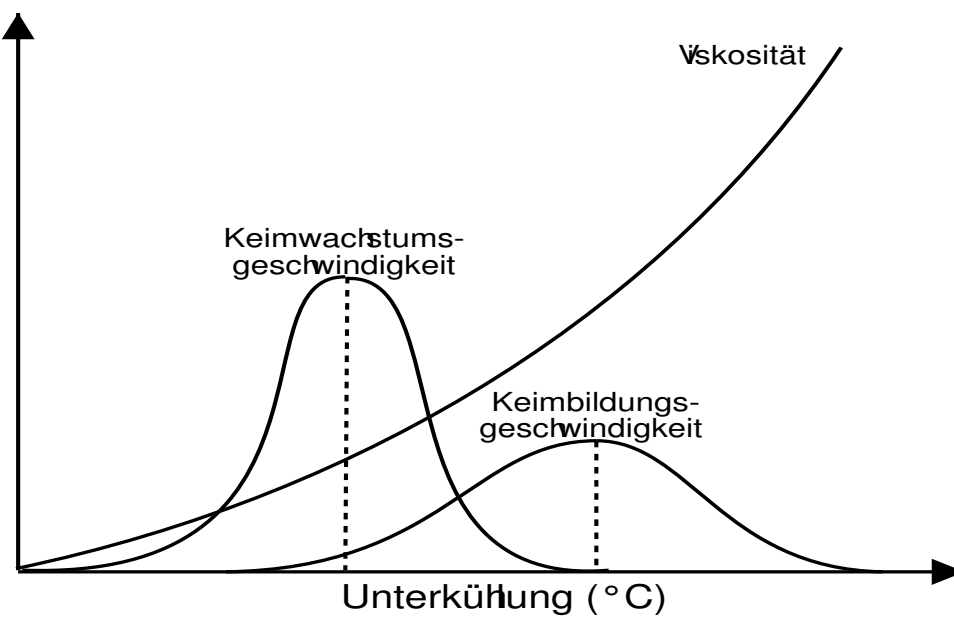


Abbildung 2.5: Verhalten und Eigenschaften einer leicht glasig erstarrenden Schmelze

die Beweglichkeit der Ionen einschränkt und dadurch die Keimbildungsraten erhöht. Steigt die Unterkühlung weiter an, so ist die Beweglichkeit der Ionen soweit eingeschränkt, dass sich keine lokalen Keime mehr bilden können. Keimbildung und -wachstum sollten für ein gut herstellbares Glas, das keine großen Abkühlraten benötigt, einen großen Abstand der Maxima aufweisen.

Trägt man die spezifische Wärme c_p für einen Festkörper einmal im kristallinen und einmal im glasartigen Zustand auf, so zeigen sich Zusammenhänge wie in Abb. 2.4. F_p ist die Schmelztemperatur bei Kristallen, T_g der Transformationspunkt, $B_{T_a-T_b}$ ist das Erweichungsintervall (plastischer Bereich), $C_{F_p-T_b}$ der Bereich der unterkühlten Schmelze, A der kristalline Festkörper und D die flüssige Schmelze. Wird ein Glas derselben Zusammensetzung mit unterschiedlichen Abkühlraten hergestellt, so ergeben sich daraus unterschiedliche Eigenschaften, insbesondere die Längenausdehnung bei Temperaturänderung variiert. Die Ursache liegt darin, dass verschiedene Strukturzustände „eingefroren“ werden, d. h. einige Moleküle und Struktureinheiten hatten nicht genug Zeit, sich optimal zu ordnen. Bei optischen Gläsern führen diese „eingefroren“ Strukturzustände zur Doppelbrechung von Licht. Durch Wiedererwärmen des Glases bis kurz unterhalb des Transformationspunktes, gefolgt von einer definierten langsamen Kühlphase wird den Glasbaugruppen die Möglichkeit gegeben energiearme Konformationen einzunehmen, dieser Prozess wird auch „Kühlung“ genannt.

Untersucht man Glas mit Röntgendiffraktometrie zeigt sich der in Abb. 2.6 dargestellte Verlauf. Bei Gasen ist eine sehr große Streuung bei kleinen Winkeln zu beobachten, die in Richtung größerer Winkel kontinuierlich abnimmt. Für Flüssigkeiten ist die Streuung in kleinen Winkelbereichen noch immer groß, aber im Gegensatz zum Gas ist die Intensität verringert und es zeigen sich breite, diffuse Maxima. Kristalle zeigen sowohl im Klein- wie auch im Großwinkelbereich scharfe und schmale Reflexe. Betrachtet man dagegen die Reflexe eines Glases, so fällt auf, dass die Intensitätsverteilung mehr der der Flüssigkeit als der des Kristalles gleicht. Mit Hilfe der Beziehung,

$$\sin\Theta \sim \frac{1}{d} \quad , \quad (2.5)$$

wobei d der Abstand zweier Strukturelemente ist, folgt aus der Beobachtung, dass Gläser und Flüssigkeiten eine Nahordnung aufweisen, eine Fernordnung wie sie in kristallinen Festkörpern vorkommt jedoch fehlt. Dies ist ein Grund warum es außerordentlich schwierig ist, verlässliche Strukturaussagen in Gläsern zu gewinnen.

Strukturelemente des Glases

Der größte Anteil der Glasproduktion entfällt auf Silikatgläser. Davon wird ein sehr großer Anteil nach dem „Floatglasverfahren“ hergestellt. Beim Floatglasverfahren wird die Glaschmelze zur raschen Erstarrung auf flüssige Zinnbäder gegossen, welche die Wärme rasch abführen. Dieses Verfahren ist bei der Fensterglasproduktion von großer Bedeutung, da es sich gut im großtechnischen Maßstab verwenden läßt. Bei diesem Verfahrens reichert sich

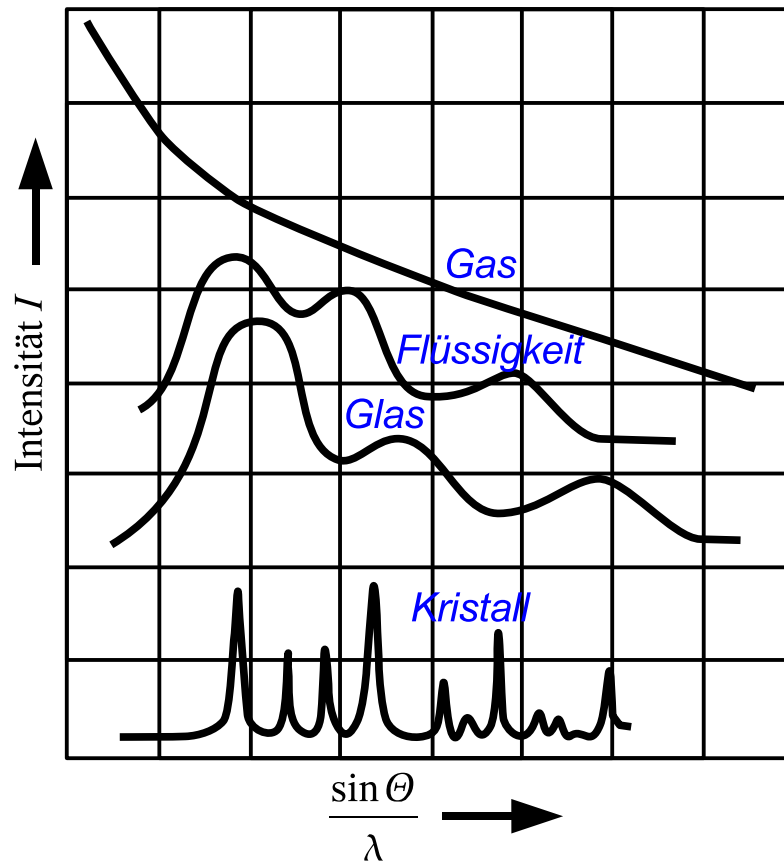


Abbildung 2.6: Röntgendiffraktogramme für Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen

Zinn in der Oberfläche des Glases an, welche auf dem Zinnbad zu liegen kommt und verändert auf dieser Seite die optischen Eigenschaften des Glasproduktes. Dies muss vor dem Guss des Glases in der Mischung berücksichtigt werden, wobei natürlich immer ein Kompromiss zwischen der unveränderten und der zinnhaltigen Glasseite eingegangen werden muss. Es ist leider nicht völlig verstanden, wie Zinn in der Glasstruktur eingebaut wird und wie sich dies auf die optischen Eigenschaften auswirkt.

Um die Glasstruktur besser zu verstehen, geht man von der angestrebten energieärmsten Endstruktur aus, dem kristallinen Silikat. Der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist der Grundbaustein aller Silikate (siehe Abb. 2.7), mit einem Si-Atom in sp^3 -Hybridisierung, umgeben von vier Sauerstoffatomen. Der Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffatomen beträgt $109^\circ 28'$ bei einem Bindungsabstand von 160 pm für Si-O. Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt in unterschiedlicher Weise und wird in folgende Grundformen unterschieden:

Auf röntgenographischen Untersuchungen basierend haben ZACHARIASEN und WARREN 1932 eine Netzwerktheorie formuliert, die auf Glasgrundbausteinen basierte und die Glasbildungsneigung der einfachen Verbindungen (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2S_3 , BeF_2 , usw.)

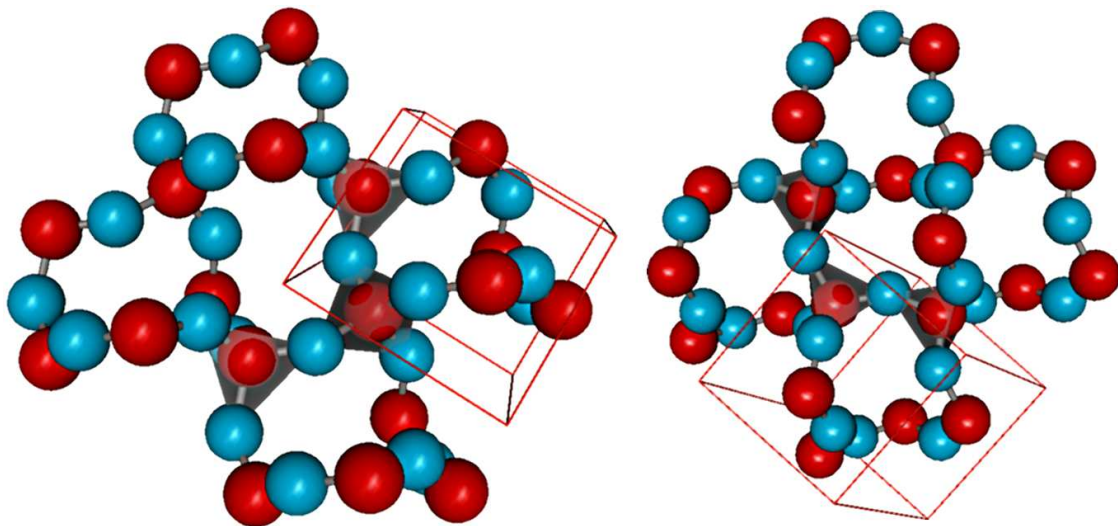
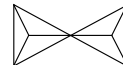


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von SiO_2 mit dargestellten tetraedrischer Grundstruktur (Rot = Silizium, Blau = Sauerstoff)

Inselsilikate Dabei handelt es sich um isolierte $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Baueinheiten, wie z. B. in $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$.



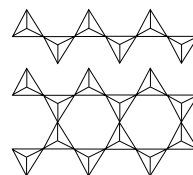
Gruppensilikate Hierbei bilden zwei $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Tetraeder eine spitzenverknüpfte Baueinheit, wie z. B. in $\text{Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$.



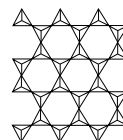
Ringsilikate Diese kommen in zwei Formen vor, einem Dreerring und einem Secherring, wie z. B. in $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, bzw. $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.



Kettensilikate Dabei können mehrere Formen unterschieden werden: Einfachketten, Doppelketten, Doppelzweierketten und Doppeldreierketten. Als Beispiele dienen eine Einfachkette wie z. B. in $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ und eine Doppelkette wie z. B. in Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{OH}, \text{F})\text{Si}_8\text{O}_{22}]$. Die Ketten sind in eine Richtung unendlich ausgedehnt und wiederholen dabei eine Grundeinheit, von der es mehrere Strukturen gibt.



Schichtsilikate Diese ähneln den Kettensilikaten, sind aber in zwei Dimensionen unendlich ausgedehnt. Die beobachteten Strukturen beschränken sich auf zwei Grundmuster, die Einfachschicht und die Doppelschicht.



Gerüstsilikate Bilden „unendlich“ ausgedehnte, dreidimensionale Netzwerke, wie z. B. in Cristobalit, Tridymit und Quarz.



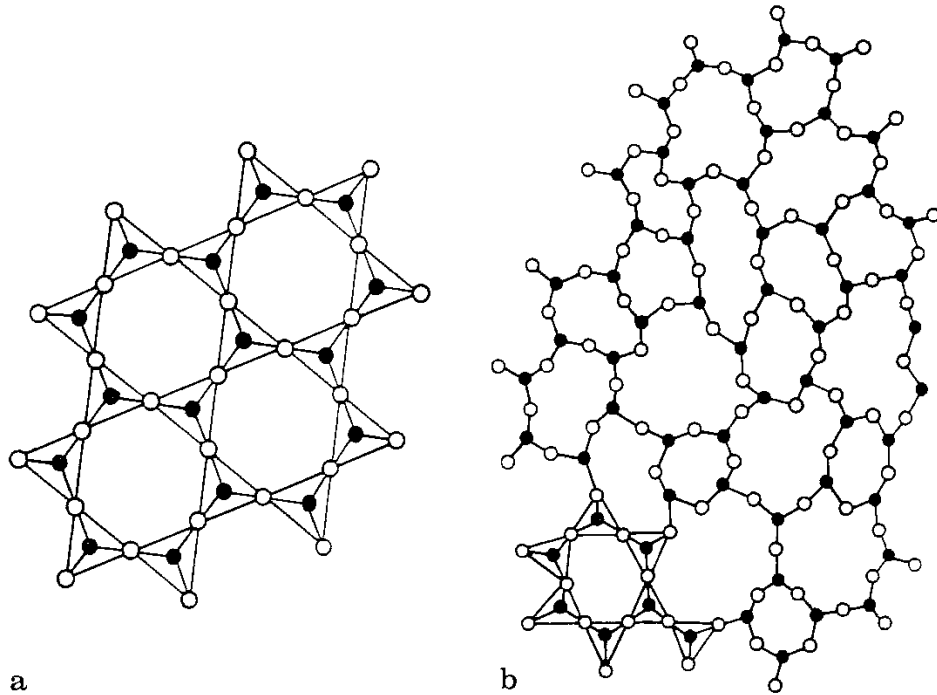


Abbildung 2.8: $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder-Verknüpfung in kristallisierter und amorpher Kieselsäure: **a** geordnete Struktur in kristallisierter Kieselsäure, **b** ungeordnete Vernetzung in geschmolzener Kieselsäure nach ZACHARIASEN und WARREN [33].

vorhersagte. Abb. 2.8 zeigt zwei Netzwerke aus den gleichen Grundeinheiten einmal in kristallisierter Form (Abb. 2.8a) und einmal als Schmelze (Abb. 2.8b). Werden in diese einfachen Gläser große Kationen eingebaut, z. B. SiO_2 mit CaO und Na_2O verschmolzen (siehe Abb. 2.9), so werden einige Brücken des Netzwerkes aufgespalten. Der zusätzliche Sauerstoff (oder ein anderes Anion wie S^{2-} , F^- usw.) nimmt eine Ecke an einem der getrennten Tetraeder ein, während das neue Kation in der entstandenen Lücke Platz findet. Ein Kation, z. B. Natrium, mit der Eigenschaft das Netzwerk in eine lockerere Struktur umzuwandeln, wird Netzwerkwandler genannt.

Zur Berechnung der durchschnittlichen Kontaktstellen eines SiO_2 -Tetraeders wird nun von der allgemeinen Alkali-Silikatglas-Zusammensetzung $x \text{ R}_2\text{O} \cdot (100 - x) \text{ SiO}_2$ ausgegangen. Die durchschnittliche Anzahl an verbrückenden Sauerstoffatomen pro Tetraeder ist gegeben durch

$$\bar{n} = 4 - \frac{2x}{100 - x} \quad (2.6)$$

Bei dieser einfachen Methode wird die Konzentration der verbrückenden und nicht verbrückenden Sauerstoffionen pro $[\text{SiO}_4]$ in Relation zur Alkalikonzentration (z. B. Na_2O) gesetzt.

Nach ZACHARIASEN [33] werden die Kationen in drei Gruppen eingeteilt:

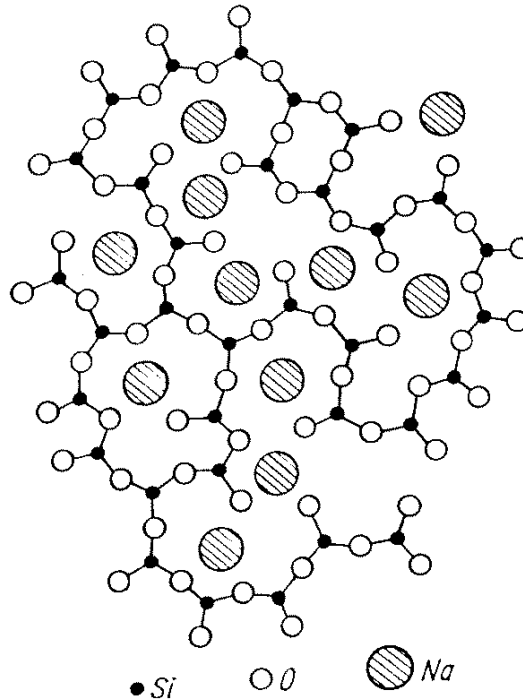


Abbildung 2.9: Eine mögliche Struktur für ein Natronsilikatglas nach ZACHARIASEN-WARREN

- **Netzwerkbildner** besitzen meistens eine Koordinationszahl von 3 oder 4, z. B. Si, B, P, Ge, As, Be.
- **Netzwerkmodifizierer** besitzen meistens eine Koordinationszahl von 6 oder höher, z. B. Na, K, Ca, Ba.
- **Zwischenoxide** besitzen meistens eine Koordinationszahl von 4 bis 6, z. B. Al, Mg, Zn, Pb, Be, Ta.

Zwischenoxide sind allein nicht fähig ein Glas zu bilden, können aber je nach Zusammensetzung eines Glases durch Tetraederbildung das Glas verfestigen oder wie ein Netzwerkmodifizierer die Struktur auflockern. Obwohl man mit dieser Theorie viele Eigenschaften eines Glases gut erklären und auch begrenzt vorhersagen kann, so gibt es eine Reihe von Eigenschaften einiger Glassysteme, die mit dieser Theorie allein nicht erklärt werden können. DIETZEL [33] berücksichtigte 1942 erstmals die interionischen Wechselwirkungen in einer Glastheorie und damit auch deren Auswirkungen auf die Erstarrung. Nach Art des Coulombschen Gesetzes kann die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation betrachtet werden.

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Z_K Z_A e^2}{(r_K + r_A)^2} \quad , \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Z_K Z_A e^2}{a^2} \quad .
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

Dabei ist Z_K die Kationenladung, Z_A die Anionenladung, e die Elementarladung, r_K der Kationenradius und r_A der Anionenradius. Die relative Kraftwirkung eines Kations im Abstand a eines Sauerstoffions, wird nach DIETZEL als Feldstärke F bezeichnet.

$$F = \frac{Z_K}{a^2} \quad a = r_K + r_{O^{2-}} \quad (2.8)$$

In der Schmelze konkurrieren die Kationen um die Sauerstoffionen, um eine möglichst dichte Packung um sich zu erhalten. Beim Abkühlvorgang wird diese Anordnung „eingefroren“ und bildet somit die Nahordnung des Glases. Man unterscheidet drei Fälle, abhängig von der Differenz der Feldstärken ΔF der beteiligten Ionen:

- $\Delta F \leq 0,3$: Dabei entmischen sich die Oxide in Form der reinen Phasen.
- $0,3 \leq \Delta F \leq 1,3$ Das Kation mit der höchsten Feldstärke umgibt sich überwiegend mit den Sauerstoffionen, während andere Kationen eine höhere Koordinationszahl aufweisen. Dies führt vermehrt zu Kristallisation und der Bildung von Verbindungen.
- $\Delta F > 1,3$ Eine leicht glasig erstarrende Schmelze.

2.2 Mössbauerspektroskopie

2.2.1 Einführung

Die Mössbauerspektroskopie wurde 1958 von Rudolph Mößbauer entdeckt. Sie beruht auf der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption.

Spektrale Linien können nicht unendlich scharf sein, da die angeregten Zustände nur eine endliche Lebensdauer aufweisen. Die Lebensdauer τ ist mit der Energieunschärfe ΔE durch die Heisenberg'sche Unschärferelation,

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \quad (2.9)$$

($\hbar = 2\pi\hbar = \text{Planckkonstante}$) verbunden. Aus Gl. 2.9 ist ersichtlich, dass ein Grundzustand mit praktisch unendlicher Lebensdauer unendlich scharf ist. Übergänge zwischen einem angeregten Zustand und einem Grundzustand hingegen enthalten alle möglichen Energien im Bereich von ΔE . Die Intensität als Funktion der Übergangswahrscheinlichkeit $I(E)$ zeigt eine Spektrallinie, die eine Lorentzkurve mit ihrem Maximum an der wahrscheinlichsten Energie E_0 darstellt. Die Breite einer Spektrallinie hängt von ihrer Lebensdauer τ ab, die bei der Mössbauerspektroskopie beobachteten Lebensdauern des angeregten Zustandes liegen für ^{57}Fe bei $98 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ und für ^{119}Sn bei $18 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

Nimmt man einen Kern an, der von einem angeregten Zustand E_e in seinen Grundzustand E_g übergeht, wird ein Gammaquant der Energie $E_0 = E_e - E_g$ emittiert. Ein anderer Kern des gleichen Isotops kann unter bestimmten Bedingungen diese Energie absorbieren (Abb. 2.11).

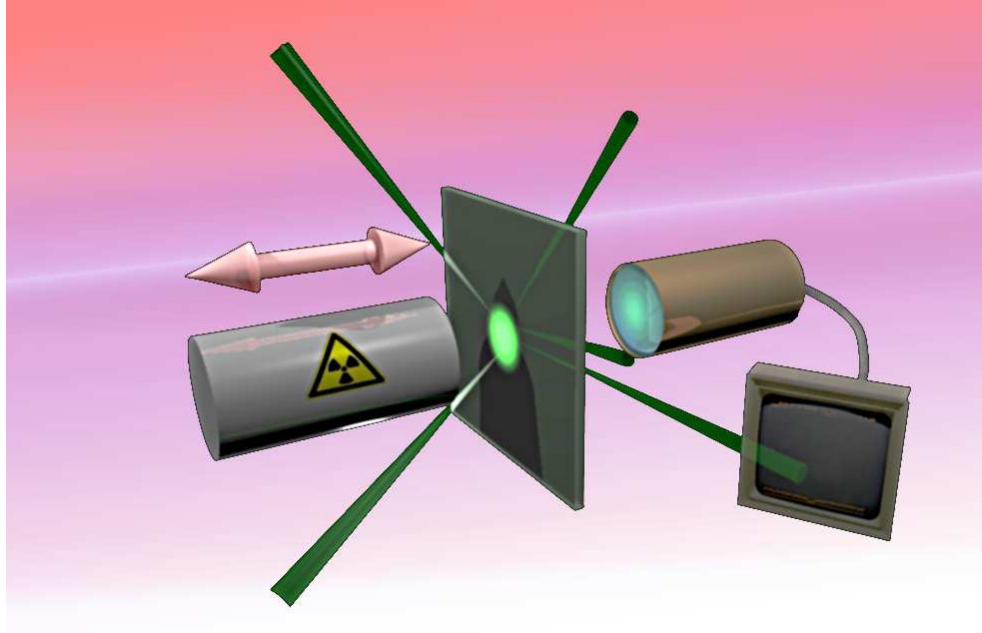


Abbildung 2.10: Schaubild eines Mössbauerspektrometers im Transmissionsmodus

Dieser Fall tritt nur auf, wenn die Spektrallinien für die Absorption und die Spektrallinien für die Emission überlappen. Die Fläche der Überlappung gibt dabei die Wahrscheinlichkeit eines Resonanzprozesses an. Die Form des Absorptionssignales wird durch die Breit-Wigner Formel beschrieben und ergibt ein lorentzförmiges Profil.

$$\sigma(E) = \sigma_0 \cdot W(E) = \sigma_0 \cdot \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 4 \cdot (E - E_0)^2} \quad \text{wobei} \quad \sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{\alpha_t + 1} \quad , \quad (2.10)$$

$\sigma(E)$ stellt hier die energieabhängige Absorptionswahrscheinlichkeit dar, Γ ist die Halbwertsbreite, λ ist die Wellenlänge, I_e ist der Kernspin des angeregten Zustandes, I_g ist der

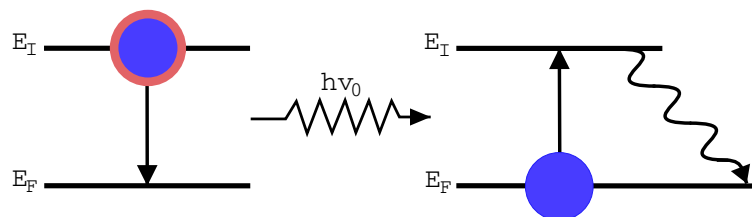


Abbildung 2.11: Emission und Absorption von γ -Strahlung

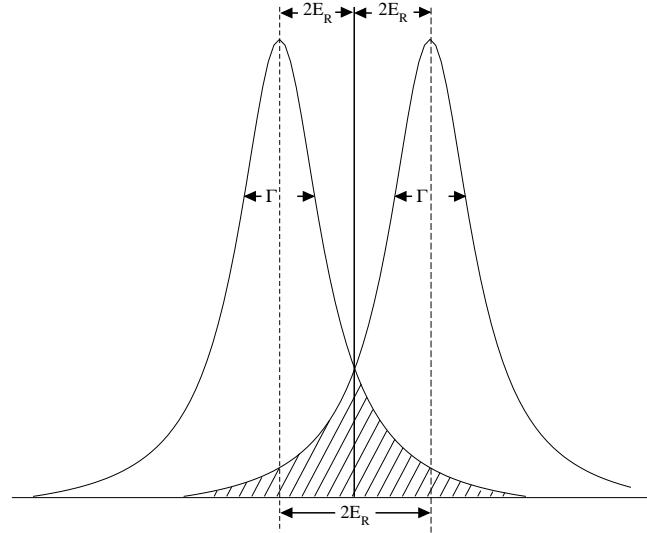


Abbildung 2.12: Überlagerung von zwei durch Rückstoß gegeneinander verschobene Resonanzlinien, dabei ist Γ die Halbwertsbreite und E_R ist die Energieverschiebung durch den Rückstoß.

Kernspin des Grundzustandes und α_i ist der Koeffizient für die innere Konversion des Gammaübergangs (Abb. 2.12).

Nach dieser Absorption bleibt der angeregte Kern für die mittlere Lebensdauer τ im angeregten Zustand, um dann in den Grundzustand zu relaxieren. Dies kann durch die Emission eines γ -Quants oder durch innere Konversion (Energieübertrag in die Elektronenhülle) des angeregten Kernzustandes geschehen. Der Rückstoßeffect führt beim emittierenden Kern zu einer Energieerniedrigung, da sich der Kern mit der Geschwindigkeit v in die entgegengesetzte Richtung wie das γ -Quant bewegt und es dadurch zu einer Dopplerverschiebung kommt. Da dieser Effect auch bei einer Absorption eines γ -Quants auftritt, müssen Quelle und Absorber im festen Zustand vorliegen. Nimmt man als Beispiel den Übergang vom ersten angeregten Zustand (E_e) in den Grundzustand (E_g) bei ^{57}Fe , so ist die Energiedifferenz $E_0 = E_e - E_g = 14,4 \text{ keV}$. Wird die Energie E_0 als E_γ in die folgende Gleichung eingesetzt, so erhält man die Geschwindigkeitsänderung des Atoms, die durch ein entsprechendes γ -Quant verursacht wird.

$$\Delta E = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} - E_\gamma \frac{v_{i,\parallel\gamma}}{c} = E_R - E_D \quad (2.11)$$

wobei $v_{i,\parallel\gamma}$ der Betrag der Geschwindigkeit ist, die der Kern vor der Emission in Richtung des emittierten γ -Quants besaß. E_R ist die Rückstoßenergie und E_D die Energieverschiebung durch den Dopplereffect. E_R beträgt für ^{57}Fe $1,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ und ist damit schon sechs Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite von $\Gamma = 4,55 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$. Damit ist eine Absorption in Gasen und Flüssigkeiten allenfalls möglich, wenn die thermische Dopplerverschiebung so groß ist, dass die thermisch verbreiterten Emissions- und Absorptionslinien

überlappen. Da die Moleküle in Gas und Flüssigkeit nicht gebunden sind, wird die Rückstoßenergie in Bewegung des Atoms umgewandelt. Im Festkörper kommt es nicht zu so großen Bewegungen, da die Atome und Moleküle relativ starr im Kristallgitter gebunden sind. Um im Festkörper eine Schwingung anzuregen, müssen Phononen angeregt werden. Die dazu nötigen Energien sind gequantelt und im Energiebereich der Mössbauer-Gammastrahlung existieren meistens nur wenige Übergänge im Bereich der Rückstoßenergie.

In einem gemessenen Spektrum kann die Linienbreite nicht kleiner als die zweifache natürliche Linienbreite sein. ^{57}Fe hat eine natürliche Linienbreite von $\Gamma_0 = 0,097 \text{ mm/s}$ ($4,67 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$), ^{119}Sn hat ein $\Gamma_0 = 0,323 \text{ mm/s}$ ($2,57 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$).

2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Intensitäten

Ein mössbaueraktiver Kern in einem Festkörper absorbiert nicht jedes auftreffende und für eine resonante Absorption geeignete γ -Quant. Die Wahrscheinlichkeit für eine Absorption wird durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben:

$$f_D(T) = \exp \left[-\frac{3E_r}{2k_B\theta_D} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \cdot \int_0^{T/\theta_D} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right] \quad (2.12)$$

k_B ist die Boltzmannkonstante und θ_D die Debye-Temperatur. Selbst bei 0 K erreicht der Debye-Waller-Faktor nicht den Wert 1. Für Temperaturen die deutlich unterhalb der Debye-Temperatur einer Spezies liegen, kann Näherung 2.13 benutzt werden, während für Temperaturen oberhalb der halben Debye-Temperatur Näherung 2.14 bzw. 2.15 genutzt werden kann.

$$f_D(T) \approx \exp \left[-\frac{3E_r}{2k_B\theta_D} \left(1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right] \quad T \ll \theta_D \quad (2.13)$$

$$f_D(T) \approx \exp \left[-\frac{6E_r T}{k_B\theta_D^2} \right] \quad T > \frac{\theta_D}{2} \quad (2.14)$$

Um die Debye-Temperatur einer Spezies in einem Festkörper zu ermitteln, trägt man den Logarithmus der integralen Intensität des entsprechenden Subspektrums gegen die Temperatur auf,

$$\ln f_D(T) \approx -\frac{6E_r}{k_B\theta_D^2} \cdot T = -\alpha T \quad T > \frac{\theta_D}{2} \quad (2.15)$$

Die Steigung $-\alpha$ der resultierenden Geraden (siehe Gl. 2.15) enthält die Debye-Temperatur, die sich mittels der Gleichungen 2.16 - 2.18 isolieren läßt.

$$\theta_D = \sqrt{-\frac{6E_r}{k_B\alpha}} \quad (2.16)$$

$$\theta_D(\text{Fe}) \approx \sqrt{-\frac{135,77}{\alpha}} \quad [\text{K}] \quad (2.17)$$

$$\theta_D(\text{Sn}) \approx \sqrt{-\frac{178,94}{\alpha}} \quad [\text{K}] \quad (2.18)$$

Die Debye-Temperatur ist ein Maß für die Stärke der Bindung der betrachteten Spezies im Festkörper. Bei der Untersuchung von Gläsern ist dies von großem Interesse, da man aus der Bindungsstärke auf die Funktion eines Ions im Glas schließen kann.

2.2.3 Wechselwirkungen der Kerne

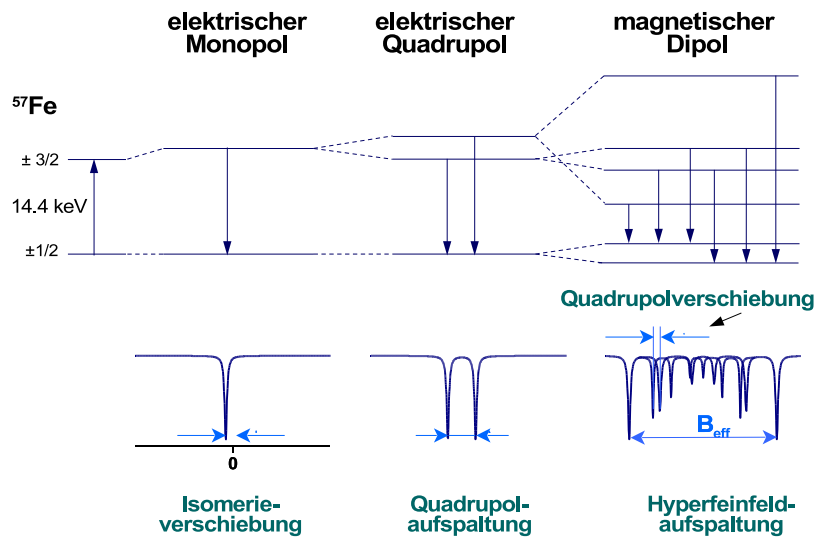


Abbildung 2.13: Auswirkungen unterschiedlicher Wechselwirkungen auf die Mössbauerspektren und die Energieniveaus des Kerns

Atome und Moleküle können im Festkörper nicht unabhängig von ihrer Umgebung betrachtet werden, weil sie mit magnetischen und elektrischen Feldern der Nachbaratome wechselwirken. Magnetische und elektrische Wechselwirkungen mit der Umgebung führen zur Verschiebung bzw. zur Aufspaltung der Energieniveaus eines mössbaueraktiven Kerns. Die sogenannte Isomerieverschiebung entspricht einem verschobenen Schwerpunkt einer Spektrallinie gegenüber einer Referenz (bei ^{57}Fe meistens Reineisen), die durch Änderung der s-Elektronendichte am Kernort hervorgerufen wird. Die Verteilung der elektrischen Ladung im Kern ist für den angeregten und den Grundzustand unterschiedlich, da die Größe des Kerns variiert. Für eine Resonanzabsorption müssen die Umgebungen beider Kerne, des Absorbers und der Quelle, berücksichtigt werden. Die Energiedifferenz des Grundzustandes und des angeregten Zustandes für den Absorber ΔE_A und für die Quelle ΔE_S ist:

$$\Delta E_S = E_S - E_0 = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \cdot \rho_S(0) \cdot (\langle r_a \rangle^2 - \langle r_g \rangle^2) \quad , \quad (2.19)$$

$$\Delta E_A = E_A - E_0 = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \cdot \rho_A(0) \cdot (\langle r_a \rangle^2 - \langle r_g \rangle^2) \quad . \quad (2.20)$$

$\rho(0)$ ist die Ladungsdichte der Hüllenelektronen am Kernort und $(\langle r_a \rangle^2 - \langle r_g \rangle^2)$ der Kernfaktor. Bei einem Mössbauer-Experiment bleiben die Kernfaktoren gleich und es wird

nur die Differenz der Energieverschiebung zwischen Quelle und Absorber gemessen, die Isomerieverschiebung δ :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S \quad , \quad (2.21)$$

$$= \frac{2}{5} \pi Z e^2 \cdot (\rho(0)_A - \rho(0)_S) \cdot (< r_a >^2 - < r_g >^2) \quad . \quad (2.22)$$

Dabei ist Z die Protonenzahl und e ist die Elementarladung. Da nur s-Elektronen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen, wirken sich hauptsächlich Änderungen der s-Valenzelektronendichte auf die Isomerieverschiebung aus. sp- Hybridisierung und veränderte Abschirmungseffekte anderer Schalen auf die s-Elektronen haben ebenfalls einen Einfluss.

Für die ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie wurde für die Isomerieverschiebung von LEES und FLINN [34] eine Gleichung angegeben, die eine Funktion der Anzahl der effektiven 5s und 5p Elektronen ist. Für BaSnO_3 als Referenz bei Raumtemperatur, sieht die Funktion wie folgt aus:

$$\delta = -0,38 + 3,01 n_s - 0,20 n_s^2 - 0,17 n_s n_p \quad . \quad (2.23)$$

Hier ist n_s die effektive Besetzungszahl (nicht ganzzahlige Werte sind möglich) der 5s Elektronen und n_p die Anzahl der 5p Elektronen. Die Funktion ist in Abb. 2.14 dargestellt und

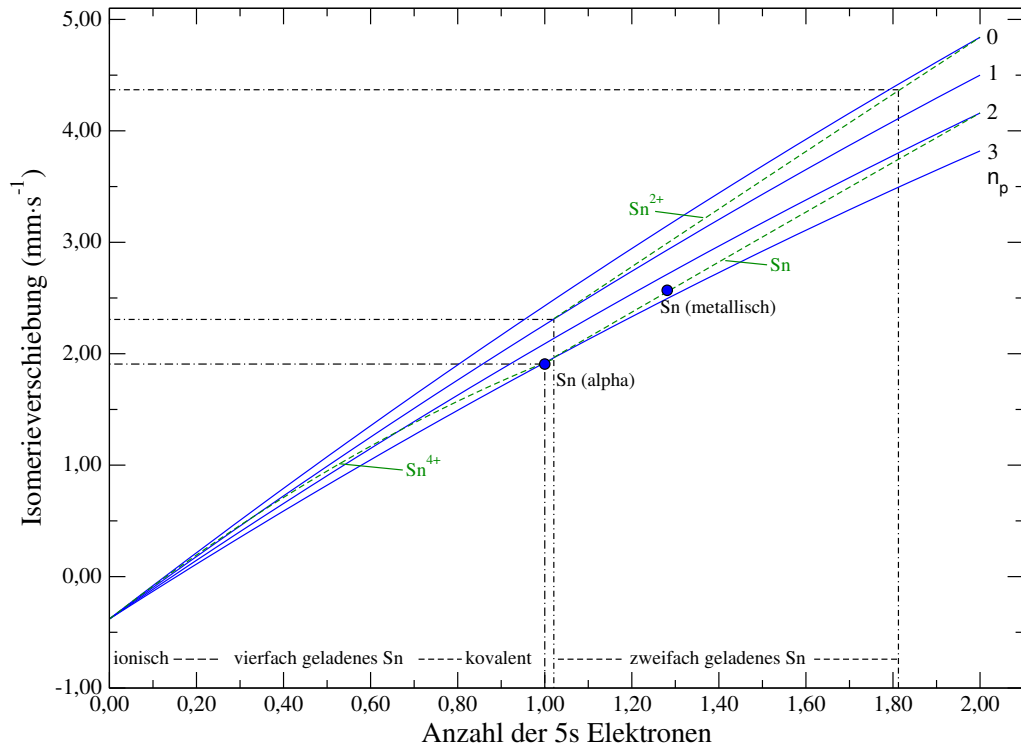


Abbildung 2.14: Die Isomerieverschiebungen als Funktion der Anzahl der effektiven 5s und 5p Elektronen bei ^{119}Sn nach LEES und FLINN [34]

zeigt auch die Einteilung der Isomerieverschiebungen zu den Oxidationszuständen. Die grünen Kurven zeigen die zu erwartenden Verläufe für Sn^{2+} -Ionen ($n_s + n_p = 2$), Sn^{4+} -Ionen ($n_p = 3n_s$) und Sn^0 -Atome ($n_s + n_p = 4$).

Energieniveaus können durch Hyperfeinwechselwirkungen aufgespalten werden, ohne dass der Schwerpunkt der Energieniveaus verändert wird, wie im Falle der elektrischen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und der magnetischen Dipolwechselwirkung ΔE_M . Eine elektrische Quadrupolaufspaltung tritt dann auf, wenn am Kern ein elektrischer Feldgradient anliegt, z. B. in Folge einer verzerrten Umgebung und unvollständig gefüllten Valenzschalen. Diese Wechselwirkungen führen zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung der Kernenergieniveaus für $I > 1$ wie in Abb. 2.13 Mitte.

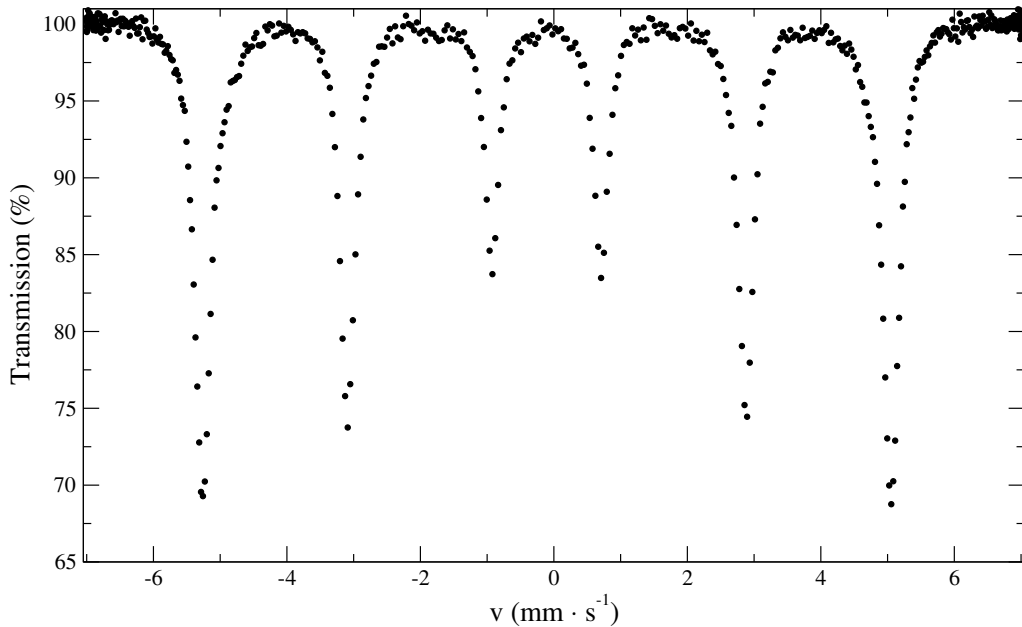


Abbildung 2.15: Magnetisch aufgespaltenes Mössbauerspektrum von ^{57}Fe

Besitzt ein mössbaueraktiver Kern ein magnetisches Moment μ , so kann die Entartung der einzelnen Niveaus vollständig aufgehoben werden, wenn ein magnetisches Feld H am Kernort auftritt. Es kommt dann zu einem äquidistant aufgespaltenem Multiplett im Spektrum wenn $\varepsilon = 0$ [†] ist, im Fall von Eisen beobachtet man ein Sextett (siehe Abb. 2.15). Aus der Anzahl der Kernniveaus wären 8 Linien möglich, aber aufgrund von Auswahlregeln werden nur 6 Linien beobachtet ($m = 0, \pm 1$). Für die Übergangsenergien gilt:

$$\Delta E_n = \frac{c}{\hbar\omega_0} \cdot \left(\frac{\mu_e}{I_e} \cdot M_e - \frac{\mu_g}{I_g} \cdot M_g \right) B \quad . \quad (2.24)$$

M_e und M_g sind die magnetischen Quantenzahlen des angeregten, respektive des Grundzustandes, B das magnetische Feld am Kernort, μ das jeweilige magnetische Moment des

[†] ε gibt die Stärke der Wechselwirkungen zwischen elektrischen Feldgradienten und den magnetischen Spins an.

Kerns, I der entsprechende Kernspin des angeregten, bzw. des Grundzustandes, c ist die Lichtgeschwindigkeit und ω_0 ist der Schwerpunkt der Frequenzverteilung für den Resonanzfall.

Mössbaueraktive Kerne können als lokale Magnetfeldsonden genutzt werden. Wird beispielsweise ^{57}Fe in Reineisen vermessen, so kann das lokale \vec{B}_{hf} -Feld am Kernort und das magnetische Moment des angeregten Zustandes μ_e bestimmt werden[†]. Gibt es mehr als einen magnetischen Platz (evtl. mit verschiedenen Magnetfeldstärken), so ist das resultierende Spektrum die Summe der Subspektren aller vorhandenen Plätze in der untersuchten Probe. Ist für jeden Platz der Debye-Waller-Faktor f_a bekannt, so kann man aus den Subspektren-Flächenverhältnissen auf die Platzverteilung der Ionen im Material schließen (Gl. 2.25).

$$\frac{I_{(\text{Me}^I)}}{I_{(\text{Me}^{II})}} = \frac{f_{(\text{Me}^I)}}{f_{(\text{Me}^{II})}} \cdot \frac{N_{(\text{Me}^I)}}{N_{(\text{Me}^{II})}} \quad , \quad (2.25)$$

Me^I und Me^{II} stehen für zwei verschiedene Gitterplätze in einem Festkörper, f für die entsprechenden Debye-Waller-Faktoren und N für die Anzahl der entsprechenden Ionen.

2.2.4 Superparamagnetismus

In magnetisch geordneten Mikrokristallen kann die magnetische Anisotropieenergie einen ähnlichen Wert wie die thermische Energie annehmen. Dies kann einen sehr großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben. Die magnetische Anisotropieenergie ist die Energie, die benötigt wird, um die Magnetisierungsrichtung zu ändern. Sie ist eine Funktion von einer oder mehreren magnetischen Anisotropieenergiekonstanten und hängt auch von der Partikelgröße ab. Bei einer Kristallitgröße von weniger als 10 nm sind viele Atome Oberflächenatome, die einen großen Anteil zur magnetischen Anisotropie beitragen können. Zusätzliche Faktoren können Spannungen zwischen den Teilchen und ihrer Umgebung sein. Für den einfachsten Fall kann man die magnetische Anisotropieenergie schreiben als,

$$E(\Theta) = KV \sin^2 \Theta \quad , \quad (2.26)$$

wobei K die magnetische Anisotropiekonstante, V das Partikelvolumen und Θ der Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor und der bevorzugten Magnetisierungsrichtung ist.

Liegt eine magnetisch geordnete Substanz in Form sehr kleiner Teilchen ($\sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) vor, dann treten nur noch Eindomainenteilchen auf. Wird $(E(\Theta))$ so gering, dass der Energiebereich thermischer Energien erreicht wird ($k_B T$), dann kommt es zu spontanen Fluktuationen des makroskopischen Magnetisierungsvektors (\vec{M}) im Teilchen. Es ergibt sich nach,

$$H(T) = k \vec{M}(T) \quad , \quad (2.27)$$

[†] μ_g ist aus anderen Messungen bekannt und beträgt $\mu_g = +0,0903(7)\mu_N$. Als Wert für ^{57}Fe in Reineisen erhält man bei 4 K $\mu_e = -0,153(4)\mu_N$ und $B = -33,3(10) \text{ T}$, dabei bedeutet das negative Vorzeichen, dass \vec{B}_{hf} und die äußere Magnetisierung entgegengesetzte Orientierung aufweisen. [35] S. 71

eine synchrone Richtungsfluktuation des magnetischen Hyperfeinfelds, wobei k eine Proportionalitätskonstante ist.

In der Mössbauerspektroskopie ist dann ein Einfluss zu beobachten, wenn die Zeitskala des magnetischen Richtungswechsels der Probe und die Larmor-Präzessionszeit τ_L einander gleichen (die Larmor-Präzessionszeit τ_L ist Präzessionszeit der magnetischen Kernmomente im magnetischen Hyperfeinfeld). Ohne ein externes Magnetfeld kann der magnetische Vektor zwischen den bevorzugten Richtungen mit der Relaxationszeit τ_M fluktuieren. Folglich erhält man für $\tau \gg \tau_L$ ein normal aufgespaltenes Spektrum und für $\tau \ll \tau_L$ ein paramagnetisches mit ein oder zwei Linien. Für $\tau \approx \tau_L$ erhält man komplexe Spektren mit verbreiterten Linien. In der ^{57}Fe Mössbauer Spektroskopie liegt τ_L im Bereich von $10^{-8} - 10^{-9}\text{s}$.

Für Mikrokristalle kann die superparamagnetische Relaxation mithilfe einer folgender Gleichung errechnen werden, wobei man aus praktischen Gründen die folgende Temperaturabhängigkeit annimmt:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) . \quad (2.28)$$

Dabei liegt τ_0 typischer Weise im Bereich $10^{-10} - 10^{-12}\text{s}$.

2.2.5 Externes magnetisches Feld


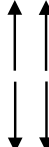
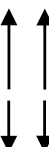

Ferromagnetisch	Antiferromagnetisch	Ferrimagnetisch	gekippter Antiferromagnet
			
Keine Aufspaltung der spektralen Linien in einem externen Magnetfeld	Aufspaltung der spektralen Linien in einem externen Magnetfeld entlang der antiferromagnetischen Achse. Scharfe Spin-Reorientierung	Eindeutige magnetische Aufspaltung mit verschiedenen Hyperfeinfeldern	Aufspaltung der spektralen Linien in einem externen Magnetfeld durch die antiferromagnetische Achse. Kontinuierliche Spin-Reorientierung

Tabelle 2.8: Vier magnetische Strukturen und ihre Auswirkungen auf Mössbauerspektren ([36] S. 163)

Um dem starken Überlappen der Linien bei superparamagnetischen Proben zu begegnen, kann ein starkes externes magnetisches Feld (B_{ext}) angelegt werden. Die magnetischen Mo-

mente können mit dem externen magnetischen Feld interagieren und führen zu einer Änderung der Aufspaltung der spektralen Linien. Treten Quadrupolaufspaltung und magnetische Aufspaltung gemeinsam auf, ergeben sich daraus sehr komplexe Spektren. Die Gestalt dieser Spektren hängt stark von der Größe der beiden Effekte und deren Winkel ab. Ein externes Magnetfeld kann auch bei einer diamagnetischen Substanz zu zusätzlichen magnetischen Aufspaltungen führen, was unter Umständen die Auswertung erleichtern kann.

Es gibt vier verschiedene Typen magnetischer Strukturen wie in Tabelle 2.8 dargestellt. Diese zeigen unterschiedliche Reaktionen auf ein starkes externes Feld. Im Vergleich zu inneren Feldern sind externe Magnetfelder oft verhältnismäßig schwach, z. B. beträgt das innere magnetische Feld von Reineisen 33,3 T, während der hier verwendete externe Magnet „nur“ 5.5 T erreicht.

Durch externe Felder werden die Linienintensitäten beeinflusst.

$$I_\gamma \propto | \langle 1/2, M_g | \mathcal{M} (M1) | 3/2, M_e \rangle |^2 F_{lm}(\theta) \quad , \quad (2.29)$$

wobei der erste Term das Kernmatrixelement mit dem M1-Multipoloperator $\mathcal{M} (M1)$ enthält, während der zweite Term die M1-Ausstrahlcharakteristik beschreibt. $F_{lm}(\theta)$ stellt dabei die normierte Winkelabhängigkeit dar [35,37]. Für unmagnetisierte Proben mit statistischer Verteilung der lokalen \vec{B} -Feldrichtungen erhält man ein Verhältnis von 1:2:3 (Abb. 2.16 (a)).

Sind \vec{B} -Feld und die Ausbreitungsrichtung der γ -Quanten korreliert, dann ändern sich die Linienintensitäten. Die beiden Grenzfälle dabei sind:

- Liegt das \vec{B} -Feld parallel zum Strahlengang der γ -Quanten, kann die z -Achse ebenfalls in Richtung \vec{B} liegen. Dann gilt für den winkelabhängigen Teil in Gl. 2.29

$$F_{10}(\theta = 0^\circ) = 0 \quad \text{und} \quad F_{1\pm 1}(\theta = 0^\circ) = 1/2 \quad . \quad (2.30)$$

Daraus folgt, dass Linien mit $m = 0$ nicht beobachtbar sind. Das sich daraus ergebende Intensitätsverhältnis ist 1:0:3 (Abb. 2.16 (b)).

- Liegt das \vec{B} -Feld senkrecht zum Strahlengang der γ -Quanten, dann erhält man für den winkelabhängigen Anteil von Gl. 2.29:

$$F_{10}(\theta = 90^\circ) = 1/2 \quad \text{und} \quad F_{1\pm 1}(\theta = 90^\circ) = 1/4 \quad . \quad (2.31)$$

Hieraus ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 1:4:3 (Abb. 2.16 (c)).

Aus dem Flächenverhältnis der Linien 2,5 und der Linien 1,6, relativ zur ersten (oder letzten) Linie, lässt sich der Verkippungswinkel θ berechnen.

$$\theta = \arcsin \left[\frac{\frac{3}{2} (A_{2,5}/A_{1,6})}{1 + \frac{3}{4} (A_{2,5}/A_{1,6})} \right]^{1/2} \quad , \quad (2.32)$$

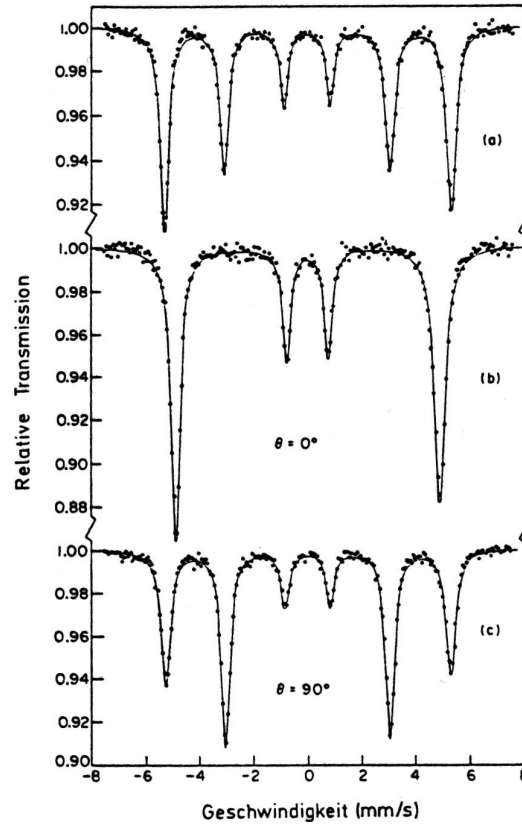


Abbildung 2.16: ^{57}Fe -Mössbauerspektren von Eisen: (a) unmagnetisiertes Eisen, (b) Magnetisierung parallel zur Ausbreitungsrichtung der γ -Quanten, (c) Magnetisierung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der γ -Quanten. ([35] S. 72)

wobei A die Flächenanteile der jeweiligen Linien angibt [38]. Der Winkel θ lässt sich auch aus dem Hyperfeinfeld mittels des Cosinussatzes für Dreiecke berechnen,

$$\theta = \arccos \left[\frac{H_n^2 - H_{ext}^2 - H_{hf}^2}{2H_{ext}H_{hf}} \right], \quad (2.33)$$

wobei H_n das beobachtete Hyperfeinfeld bei angelegtem externen Magnetfeld H_{ext} und H_{hf} das Hyperfeinfeld ohne externes Magnetfeld ist. Diese Methode hat den neben der Möglichkeit kleine Winkel zu messen, auch den Vorteil invertierte Spins nachzuweisen, z. B. Verkippungswinkel die größer als $\pi/2$ sind.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Elektronen lassen sich wie Licht durch Linsen fokussieren, nur dass es sich bei Elektronen um magnetische und elektrische Felder handelt, die als Linsensysteme fungieren. Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein gebündelter Primärelektronenstrahl auf die Probenoberfläche gerichtet und verursacht dort Sekundärelektronenemissionen. Dabei wird eine große Sekundäremission auf einem REM-Bild hell dargestellt und eine geringe Emission dunkel. Bei der Interaktion der Elektronen mit der Probe kann man zwei Arten von Streuungen unterscheiden, die elastische und die inelastische Streuung.

Bei der elastischen Streuung werden die Elektronen nur insoweit von den Atomen abgelenkt, dass sich ihre Bewegungsrichtung ändert, ihre Energie jedoch nahezu gleich bleibt. Die Elektronen setzen also ihren Flug mit konstanter Geschwindigkeit fort und können mehrfach gestreut werden, im Extremfall auch aus der Probe heraus. Aus dem Anteil der Rückstreu-elektronen zum Primärstrahl leitet man den Rückstreukoeffizienten η ab.

Bei der unelastischen Streuung gibt es Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und der Elektronenhülle oder dem Atomkern. Im Falle der Elektronenhülle kommt es zu einer Ionisierung oder einer Anregung und bei einer Wechselwirkung mit einem Atomkern wird ein Elektron durch das Coulombfeld des Kerns beschleunigt; in beiden Fällen erfährt das Elektron einen Energieverlust. Eine Folge der Ionisierung sind niederenergetische Sekundärelektronen, die aus Schichten von 5 – 50 nm noch aus der Oberfläche austreten können, wo sie registriert werden. Die Sekundärelektronenausbeute δ beschreibt die Zahl der Sekundärelektronen pro Primärelektron. Es kommt noch zu weiteren Sekundäreffekten, wie z. B. Röntgenstrahlung, die hier aber nicht weiter von Interesse sein sollen.

Der oben erwähnte Rückstreukoeffizient $\eta = \frac{n_{RE}}{n_{PE}}$ (n_{RE} = Anzahl der Rückstreuelektronen, n_{PE} = Anzahl der Primärelektronen) ist von der Ordnungszahl der Atome abhängig. Bei hohen Ordnungszahlen ist die freie Weglänge der Elektronen geringer, da der Wirkungsquerschnitt mit der Ordnungszahl (OZ) steigt, ebenso wie der Streuwinkel mit der OZ steigt und so für das steigende Rückstreuverhältnis verantwortlich ist. Somit kann man verschiedene Elemente durch unterschiedliche Rückstreuungen unterscheiden, im Bild werden Elemente höherer Ordnungszahl heller dargestellt.

2.4 Magnetometermessungen

Es gibt unterschiedliche Arten von Magnetismus, den Diamagnetismus, Paramagnetismus und den Ferromagnetismus. Der Diamagnetismus ist verhältnismäßig schwach und wird erst durch ein externes Magnetfeld H induziert, dabei ist die Suszeptibilität $\chi < 0$. Dies ist ein dimensionsloser Faktor ($J = \chi H$), der die Magnetisierung einer Substanz in einem äußeren Feld im Vergleich zum Vakuum beschreibt. Alle Stoffe sind diamagnetisch, allerdings wird dies oft durch den weit stärkeren Paramagnetismus überlagert. In paramagnetischen Substanzen gibt es magnetische Momente (sogenannte Spins), die vom äußeren Feld ausgerichtet werden, die Probe wird in Richtung des Magnetfelds magnetisiert. Ihre Suszeptibilität

χ ist größer 0 und zwar unabhängig vom Magnetfeld, dafür abhängig von der Temperatur T . Dieser Zusammenhang wird durch das CURIE-Gesetz beschrieben,

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T} \quad \text{wobei} \quad C = \frac{\mu_0 \cdot \mu_{\text{mol}}^2}{3R} \quad , \quad (2.34)$$

dabei ist μ_0 die Induktionskonstante und $\mu_{\text{mol}} = N_A \mu$ das magnetische Moment, das 1 mol Substanz bei vollständiger Ausrichtung aller Elementarmagnete erzeugt. Metalle wie Eisen, Cobalt, Nickel und einige andere Stoffe nehmen bei nicht zu hohen Temperaturen eine sehr hohe Magnetisierung J an, dabei ist die Suszeptibilität χ stark vom magnetischen Feld und der Vorgeschichte des Materials abhängig. Wird die Temperatur zu hoch, geht das ferromagnetische Verhalten ab der Curie-Temperatur T_C verloren und die Suszeptibilität χ läßt sich mit dem CURIE-WEISS-Gesetz beschreiben,

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad . \quad (2.35)$$

Mit den dia-, para-, und ferromagnetischen Eigenschaften sind magnetischen Verhaltensweisen längst nicht vollständig erfasst. Die Suszeptibilität χ antiferromagnetischer Substanzen hat oberhalb einer kritischen Temperatur, der Néeltemperatur T_N , einen paramagnetischen Verlauf

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad . \quad (2.36)$$

Unterhalb von T_N jedoch sinkt die Magnetisierung ab. Dies wird durch antiparallele Ausrichtung von den zur Magnetisierung beitragenden Elektronen im Kristallgitter erklärt. Bei einigen Strukturen sind die Nachbarspins antiparallel angeordnet, haben aber unterschiedliche Stärken. Dann erhält man ferrimagnetisches Verhalten, welches ähnlich dem Ferromagnetismus ist, allerdings eine deutliche kleinere Sättigungsmagnetisierung aufweist.

Spinelle sind vom magnetischen Standpunkt aus betrachtet interessante Materialien, die aufgrund Ihrer Struktur und der Möglichkeit von Ionenumordnungen, eine Vielzahl an Verhaltensweisen zeigen können, z. B. Spinglasverhalten. Unterhalb der Curie bzw. Néel-Temperatur bilden sich lokal begrenzte magnetische Domänen aus. Die magnetischen Strukturen zeigen oft antiferrimagnetisches Verhalten, da die beiden unterschiedlichen Plätze im Spinell leicht eine Ausbildung von zwei magnetischen Untergittern ermöglichen.

Eine Möglichkeit zur Beobachtung magnetischer Veränderungen einer Probe stellen Magnetisierungsmessungen dar. Dabei wird allerdings nur die makroskopische Magnetisierung p_m einer Probe erfaßt, nicht deren interne (lokale) Felder, wie bei der Mössbauerspektroskopie.

Das Grundprinzip der Magnetisierungsmessungen beruht auf der Induktion einer Spannung in einem Spulensystem, hervorgerufen durch ein magnetisches Wechselfeld.

Vereinfacht kann eine Anordnung von zwei Induktionsspulen gemäß Abb. 2.17 betrachtet werden, bei denen der Abstand $2Z_0$ beträgt und die Probe in der Mitte positioniert ist.

Die Probe vollzieht Schwingungen entlang der Spulenachse (x-Achse, in der Abbildung 2.17 der grüne Pfeil), diese Messtechnik wird als VSM[†] Methode bezeichnet. Das Dipolmoment

[†]VSM = Vibrating Sample Magnetometer

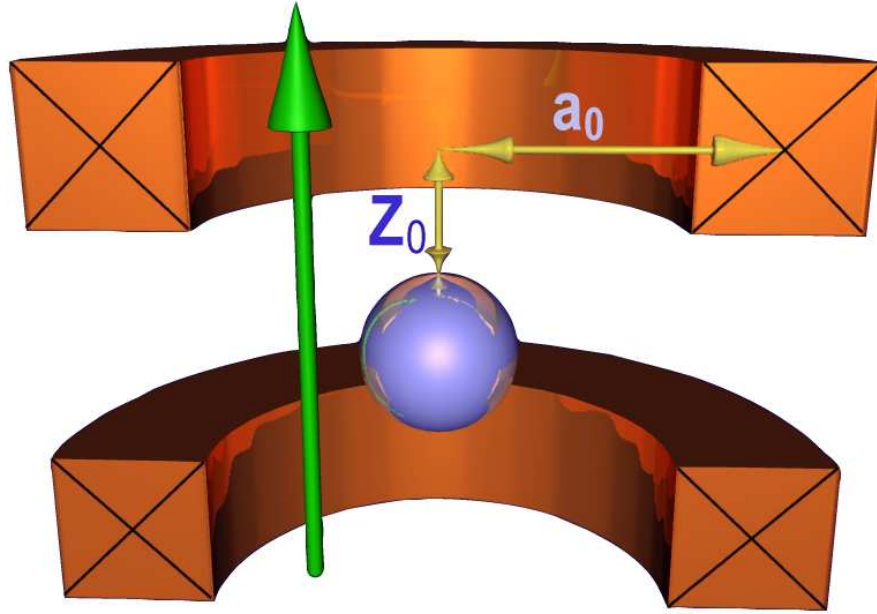


Abbildung 2.17: VSM Prinzip (Das magnetische Feld und die Vibration liegt parallel zu Z_0 (x-Achse) und a_0 ist der Spulenradius)

ist so angeordnet, dass es entlang der x-Achse zeigt. Das axiale Feld der Probe, mit dem Moment m , beträgt dann in einem Abstand x ,

$$B_x = \frac{\mu_0 m}{2\pi x^3} \quad . \quad (2.37)$$

Unter der Annahme, dass die Spulen das Feld gemäß Gl. 2.37 über die gesamte Querschnittsfläche $F = \pi a_0^2$ spüren, beträgt die induzierte Spannung bei gegensinniger Schaltung beider Spulen mit den Windungszahlen n ,

$$U_{ind} = 2nF \dot{B}_x \quad . \quad (2.38)$$

Schwingt die Probe mit der Amplitude Δ und einer Frequenz ω um den Punkt x_0 , so ist der Probenort durch die zeitabhängige Funktion

$$x(t) = x_0 + \Delta \sin(\omega t) \quad (2.39)$$

gegeben. Unter Verwendung der Beziehung

$$\frac{dB_x}{dt} = \frac{dB_x}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2.40)$$

erhält man für die Induktionsspannung,

$$U_{ind} = \frac{nF 3\mu_0 m \Delta \omega}{\pi x_0^4} \cdot \cos(\omega t) \quad . \quad (2.41)$$

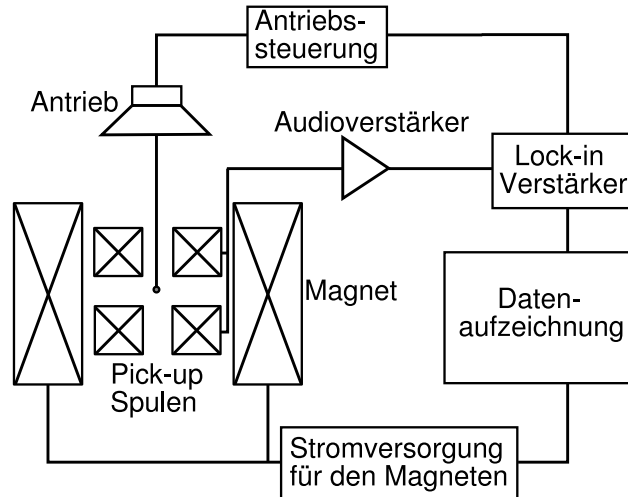


Abbildung 2.18: Prinzipieller VSM Aufbau

Die induzierte Spannung ist direkt proportional zur Frequenz und Amplitude der Schwingung. Dies ist wichtig bei der Kalibrierung des Systems, da die Resonanzfrequenz an den Probenhalter angepasst werden muss, um eine sinusförmige Schwingung zu garantieren.

In der Praxis werden andere Spulenanordnungen bevorzugt, da z. B. eine Schwingung senkrecht zu den Spulenachsen technisch einfacher zu realisieren ist. Bei dem verwendeten VSM ist eine Vierspulen-geometrie (Abb. 2.18) gemäß Mallinson [39] realisiert. Hierbei sind zwei Spulenpaare gegenüberliegend so angeordnet, dass ihre Mittelpunkte in einer Ebene liegen. Die Spulen besitzen gleiche Flächen und Windungszahlen. Die Verschaltung ist derart, dass sich die Spannungen summieren.

Diese Anordnung hat wesentliche Vorteile gegenüber der vereinfachten Geometrie mit zwei Spulen. Die Schwingungen der Probe erfolgen senkrecht zu den Spulenachsen (parallel zur z-Achse). Damit entfällt die Notwendigkeit, die Probe durch die Spulen zu führen. Ebenso wichtig ist die relative Unempfindlichkeit der Induktionsspulen gegenüber der Probenposition entlang der z-Achse. Die Bewegung der Probe erfolgt mit einer Amplitude von ca. 1,5 mm.

Im wesentlichen läßt sich die Charakteristik der Spulengeometrie auf eine Empfindlichkeitsfunktion $G(x, y, z) = G(\vec{r})$ reduzieren. Diese beschreibt die Empfindlichkeit der Induktionsspannung einer Spulengeometrie in Abhängigkeit von einer Ortsabweichung aus der idealen Probenposition. Ein vereinfachter Zugang zur Berechnung der induzierten Spannung in einem komplizierten Spulensystem ist das Symmetrieprinzip. Ein magnetischer Fluß Φ , produziert durch ein magnetisches Moment \vec{M} , innerhalb einer Spule ist äquivalent zu einem Feld \vec{B} am Ort von \vec{M} , produziert durch einen Spulenstrom \vec{I} . Dieses Prinzip erlaubt die Berechnung des Flusses eines Dipolfeldes mit Hilfe des Biot-Savart Gesetzes. Für eine beliebige Ausrichtung von \vec{M} und \vec{B} im Raum möge gelten $\vec{B} \cdot \vec{M} = |\vec{I}| \cdot \Phi$.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Probenpraeparation

Herstellung von FeV_2O_4

FeV_2O_4 wurde durch eine typische Festkörperreaktion [40] hergestellt. FeV_2O_4 wurde durch das Aufheizen einer Mischung von Fe_2O_3 und V_2O_3 im Stoffmengenverhältnis 1:2 in einer $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}^\dagger$ Atmosphäre hergestellt. Die Mischung wurde in Tablettenform gepresst und bei einer Temperatur von 1100°C 24-48 h ausgelagert. Das resultierende Produkt wurde nach einem zweiten Mahlungs- und Heizzyklus durch Röntgendiffraktometrie analysiert und als Spinellphase identifiziert (siehe Kapitel 4.1, S. 39).

Herstellung von FeAl_2O_4

FeAl_2O_4 wurde durch eine typische Festkörperreaktion [41] hergestellt. FeAl_2O_4 wurde durch das Aufheizen einer Mischung von Fe_2O_3 , Fe und Al_2O_3 im Stoffmengenverhältnis 1:1:3 in einer $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}^\dagger$ Atmosphäre hergestellt. Die Mischung wurde in Tablettenform gepresst und bei einer Temperatur von 1300°C 24 h ausgelagert. Das resultierende Produkt wurde nach einem zweiten Mahlungs- und Heizzyklus durch Röntgendiffraktometrie analysiert und als saubere Spinellphase identifiziert.

Herstellung von Fe_2GeO_4

Fe_2GeO_4 wurde durch eine typische Festkörperreaktion [42] hergestellt. Fe_2GeO_4 wurde durch das Aufheizen einer Mischung von Fe_2O_3 , Fe und GeO_2 im Stoffmengenverhältnis 2:2:3 in einer evakuierten Quarzglasampulle hergestellt. Die Mischung wurde in Tablettenform gepresst und bei einer Temperatur von 1050°C 48 h ausgelagert. Das resultierende

[†]Gesamtfluß: 252 ml/h, $\text{Ar}/\text{H}_2(95/5)$: 240 ml/h + CO_2 : 12 ml/h, CO_2/H_2 Verhältnis 1:1.

Produkt wurde nach einem zweiten Mahlungs- und Heizzyklus durch Röntgendiffraktometrie analysiert und als einphasige Spinellphase identifiziert.

Bei der mechanischen Synthese wurden ca. 10 g der Mischung in einer Kugelmühle (Pulverisette 6, Fritsch, Deutschland) bis zu 6 h bei 500 Upm gemahlen und das Ball zu Pulver Gewichtsverhältnis betrug 20:1. Das resultierende Produkt wurde ebenfalls durch Röntgendiffraktometrie als einphasige Spinellphase identifiziert.

Herstellung von Natrium-Kalzium-Silikatglas

Die Herstellungstemperatur der Kalk-Natron-Silikatgläser (in mol%): $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 90 - x\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ (N_xCSZ) $x = 10, 15, 20, 26$ betrug zwischen $1500 - 1600^\circ\text{C}$. Die Glasschmelze wurde anschließend mit SnO_2 in Form von Zinn(II)oxalate dotiert, die Konzentration betrug 0,25 mol% für die Cyclovoltammetriemessungen und bis zu 5 mol% für die Mössbauermessungen.

Herstellung von Natrium-Kalzium-Aluminium-Silikatglas

Die Herstellungstemperatur aller aluminiumhaltiger Gläser $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 - x\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ (NCA20SZ2), $x = 5, 10, 15, 20$ betrug 1600°C . Die Glasschmelze wurde zum raschen Abkühlen auf einem Kupferblock abgeschreckt. Die Sn-Dotierung der oben angegebenen Glasmischung betrugen 0,5 und 2 mol% SnO_2 .

3.2 Mechanische Aktivierung

Die in diesen Untersuchungen verwendeten Mühlen sind:

- AGO 2 [43] (Institute of Solid State Chemistry, Novosibirsk)
- Pulverisette 6 (Fritsch, Deutschland)

Die bei der mechanischen Aktivierung und Synthese wichtigen Umdrehungsgeschwindigkeiten betrugen bei der Pulverisette 6 (P6) 550 U/min bzw. bei der AGO 2 700 U/min, das Kugel:Pulver-Gewichtsverhältnis betrug in beiden Fällen 20:1. Sofern nicht anders angegeben ist die Mahlatmosphäre bei der P6 Argon und bei der AGO 2 Luft, wobei sich im Verlauf der Mahlung die Zusammensetzung der Atmosphäre ändern kann. Die Druck- und Temperaturänderungen lassen sich bei der P6 in-situ mittels GTM-Sensorik[†] beobachten. Das eingesetzte Mahlwerkzeug bestand bei der P6 aus WC und bei der AGO 2 aus Edelstahl.

[†]Das GTM-System ist eine optionale Komponente zur Pulverisette 6 und besteht aus einem Deckel mit Sensorik und Funksender, sowie aus einem computergestützten Empfänger mit Auswertung.

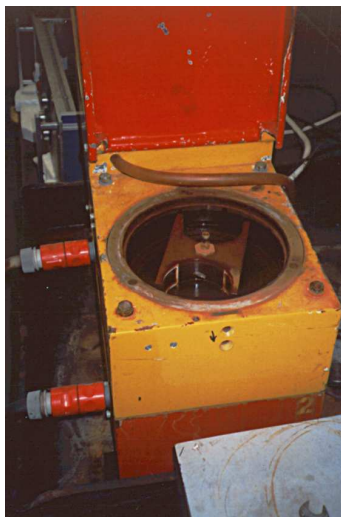


Abbildung 3.1: AGO 2 Mühle Frontansicht (Akademie der Wissenschaften, Kosice, Slowakei)



Abbildung 3.2: Pulverisette 6 Mühle Frontansicht (Akademie der Wissenschaften, Kosice, Slowakei)

3.3 Mössbauerspektroskopie

Die Mössbauermessungen wurden an einem Mössbauerspektrometer in konventionellem Aufbau mit Komponenten der Firma Halder im sinusförmigen Beschleunigungsmodus mit pulverförmigen Proben im Plexiglashalter durchgeführt.

Die verwendeten Quellen waren ^{57}Co γ -Quellen unterschiedlicher Stärke in Rh-Matrix bei Raumtemperatur. Die Geschwindigkeitsskala wurde relativ zu ^{57}Fe in Rh kalibriert. Ein Proportionalzählrohr diente zur Erfassung der durchgetretenen γ -Quanten. Alle Transmissionsdaten wurden unter Luftatmosphäre gemessen. Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein Kryostat der Firma Oxford und zwei Kryostaten der Firma CryoVac verwendet. Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte für ^{57}Fe -Mössbauerspektren beziehen sich auf eine $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ Quelle, sofern nicht anders angegeben.

Die bei der ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie verwendete Quelle war eine BaSnO_3 -Quelle in einem konventionellen Aufbau, der dem für die ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie beschriebenen Aufbau entspricht. Der verwendete Detektor war ein NaI-Sintilationszähler, bzw. ein γ -Resonanzdetektor (Ritverc, St. Petersburg). Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte für ^{119}Sn -Mössbauerspektren beziehen sich auf BaSnO_3 , sofern nicht anders angegeben.

Die Auswertung der Daten erfolgte auf Standard PC's mit Hilfe der Software RECOIL Vers. 1,02 [44] unter Verwendung von Voigt-Profilen, die Verwendung von Lorentzprofilen wird gesondert angegeben. Die erhaltenen Resultate sind Verteilungen der Hyperfein-Parameter für verschiedene Plätze in der Probe.

3.4 Röntgendiffraktometrie

Das verwendete Röntgenpulverdiffraktometer von Philips war ein PW 1050 auf einem PW 1730 Generator. Die Diffraktogramme wurden mit $\text{Cu-}K_{\alpha 1}$ Strahlung aufgenommen, bzw. auf die entsprechende Wellenlänge von 1,54056 Å mit Hilfe der Bragg-Gleichung umgerechnet.

3.5 REM und EDX

Es wurde ein JSM 6400 F von Jeol mit angeschlossenem EDX-System vom Typ QX 2000 der Firma Link Analytical (Oxford) verwendet. Die Untersuchungen wurden unter Standardbedingungen ausgeführt, die Beschleunigungsspannung lag bei 15 keV oder 20 keV, abhängig von der Probe. Die EDX-Messungen wurden bei geschlossenem Berylliumfenster durchgeführt.

3.6 Magnetometermessungen

Für die Messung der makroskopischen Magnetisierung wurde ein Vibrationsmagnetometer[†] der Firma Oxford Instruments verwendet. Die Proben wurden in einem Kryostaten im Temperaturbereich von $\sim 2,7 - 290$ K vermessen. Das maximale magnetische Feld eines externen Elektromagneten betrug bis zu 1,15 T. Die benötigten Probenmassen liegen im Bereich von 12 – 50 mg und wurden als Pulver in zylindrischen Probenbehältern fest mit Puderzucker verpresst. Die Vibrationsamplitude der sinusförmigen Schwingung der Probe betrug ca. 1,5 mm. Die Kalibrierung der Messapparatur erfolgte mittels Standardprobenkörpern aus Nickel und Eisen [45]. Die Hysteresemessungen erfolgten mit einer Rate von 0,5 T/min und temperaturabhängige Messungen hatten oberhalb von 40 K eine Rampe von 3 K/min, unterhalb von 40 K betrug die Rampe 1 K/min.

[†]engl. Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Kapitel 4

Untersuchung Fe^{2+} -haltiger Spinelle

4.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Trotz einer Vielzahl von Forschungsarbeiten zum Thema Spinelle gibt es noch immer zahlreiche offene Probleme. Das Herangehen an ein Problem beginnt mit dem sehr wichtigen ersten Schritt - dem Verstehen der Synthese-Struktur-Eigenschaften Beziehung. Trotz einer gewaltigen Zahl struktureller Studien [46, 16] (inklusive deren Referenzen) gibt es nur relativ wenige Arbeiten mit präzisen Strukturbestimmungen. Es ist daher nicht überraschend, dass die bei HILL *et. al.* tabellierten Werte [47] einige Diskrepanzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten der Hauptstrukturparameter (a , u , x) aufweisen. Dies gilt insbesondere für Fe^{2+} -haltigen Spinelle (z. B. FeAl_2O_4 , Fe_2GeO_4 , FeV_2O_4), für die häufig ungenaue Daten (z. B. fehlende Quelldaten und Versuchsbedingungen) aus wenigen Artikeln vorliegen. Wie in Kapitel 2.1.1 bereits erwähnt, nutzt jeder Spinell diese drei Parameter um seinen Gleichgewichtszustand zu finden, die genaue Kenntnis der Werte ist daher ausgesprochen wichtig. Die statistische Auswertung einer großen Zahl berechneter und gemessener Werte der Strukturparameter von Spinellen ließ HILL *et. al.* zu dem Schluss kommen, dass $\sim 40\%$ der publizierten experimentell bestimmten a , u , und x Parameter schlecht charakterisiert wurden oder falsch sind.

Es ist klar, dass vor der Interpretation die Eigenschaften der synthetisierten Proben (siehe Kapitel 3.1, S. 35) charakterisiert werden müssen. Ein effektiver Weg dahin sind die diffraktometrischen Methoden (z. B. Röntgendiffraktometrie, Neutronenbeugung) und spektroskopische Methoden (z. B. Mössbauerspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, u. a.). An dieser Stelle sei noch einmal kurz auf die Definition des Inversionsgrades x hingewiesen (siehe Kapitel 2.1.1), der den Anteil der auf den [B]-Plätzen befindlichen Ionen Me^{b+} auf den (A)-Plätzen angibt.

$$\left(\text{Me}_{1-x}^{a+} \text{Me}_x^{b+} \right) \left[\text{Me}_x^{a+} \text{Me}_{2-x}^{b+} \right] \text{O}_4 \quad , \quad (4.1)$$

dabei stellen die Ionen innerhalb der runden Klammern die Ionen auf (A)-Plätzen dar und die in eckigen Klammern geschrieben, die Ionen auf [B]-Plätzen. Ein Normalspinell weist ein

$x \approx 0$ auf, ein vollinverser Spinell $x \approx 1$ und teilinverse Spinelle $0 < x < 1$, wobei $x \approx 0,66$ die statistische Verteilung angibt.

FeAl₂O₄

FeAl₂O₄ ist ein 2-3 Spinell (siehe Kapitel 2.1.1) dessen Fe²⁺-Ionen hauptsächlich die (A)-Plätze und die Al³⁺-Ionen die [B]-Plätze einnehmen. Zur Feststellung der Phasenreinheit und zur Sicherstellung der Kristallstruktur des synthetisierten Spinelles wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen und mit Datenbankeinträgen aus der Powder Diffraction Index File Datenbank, PDF-Files, verglichen.

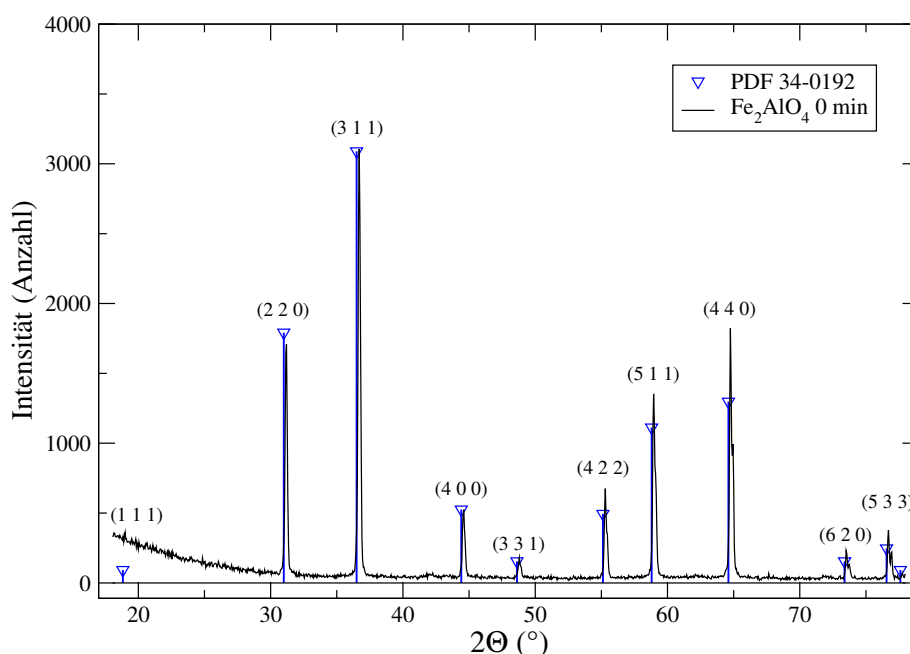


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramm von FeAl₂O₄ nach der Herstellung

Abb. 4.1 zeigt ein Diffraktogramm von FeAl₂O₄ nach der Herstellung[†]. Es ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem PDF 34-0192 und dem synthetisierten Spinell zu erkennen, so dass von phasenreinem FeAl₂O₄ mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 8.1534 \text{ \AA}$ ausgegangen werden kann. Die geringe Verschiebung der Peakpositionen im Röntgendiffraktogramm im Vergleich zu den Daten der PDF-Datei resultiert aus einer leicht dejustierten Winkelmess-einheit des Röntgengerätes.

Für synthetisch hergestellte Proben werden in der Literatur [48, 49][‡] mit unterschiedlichen

[†] Proben nach der keramischen Herstellung werden im Verlauf dieser Arbeit, auch als nicht aktivierte Proben oder als 0 min Proben bezeichnet.

[‡] Davon abweichende Inversionsgrade wurden von W. L. ROTH [50] mit $x = 0.077$ und C. M. YAGNIK *et al.* [41] mit $x = 0.25$ berichtet, wobei es sich bei der von YAGNIK *et al.* untersuchten Probe eventuell um einen Defektspinell handeln könnte [51].

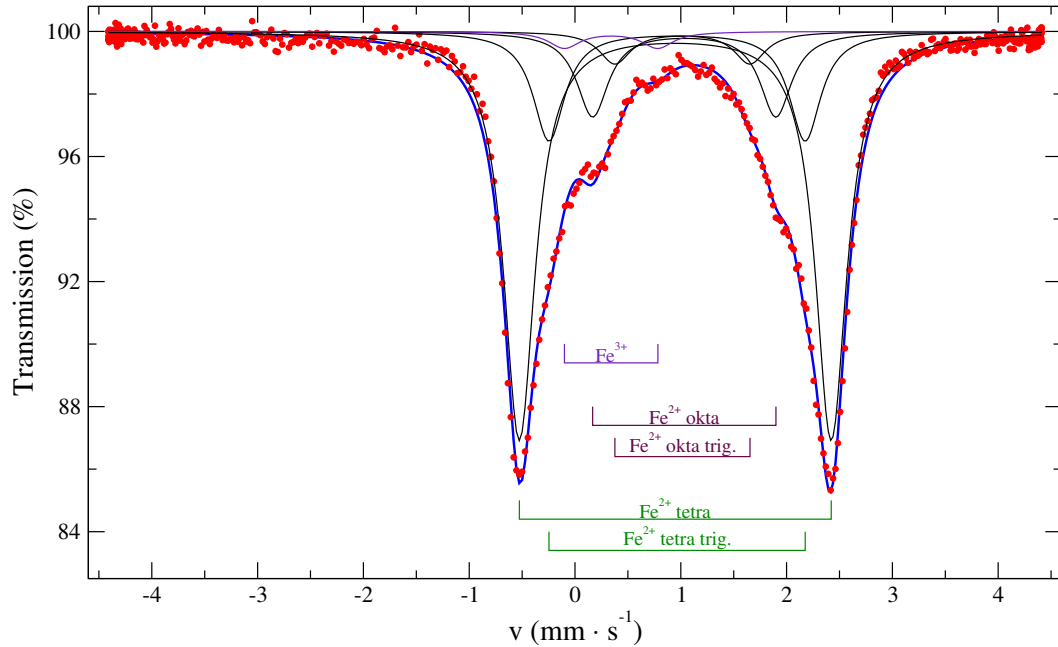


Abbildung 4.2: Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 bei 78 K mit vier Subspektren für Fe^{2+} und einem Subspektrum für Fe^{3+} bei fester Linienbreite mittels Lorentzprofilen gefittet.

Subspektren	A_i	Isomeriever- schiebung (mm/s)	Quadrupolauf- spaltung (mm/s)	Linien- breite (mm/s)
Fe^{2+} -Tetra-	62,7%	1,060	2,948	0,36*
Fe^{2+} -Tetra,Trig-	16,8%	1,077	2,422	0,36*
Fe^{2+} -Okta-	13,1%	1,145	1,732	0,36*
Fe^{2+} -Okta,Trig-	4,9%	1,127	1,276	0,36*
Fe^{3+}	2,5%	0,453	0,883	0,36*

Tabelle 4.1: Fitparameter des Mössbauespektrums von FeAl_2O_4 -Startmaterial in Abb. 4.2 bei 78 K, ermittelt nach der Fitstrategie von L. LARSSON. * steht für festgesetzte Werte

Methoden Inversionsgrade ($(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}]\text{O}_4$) um $x \sim 0,17 \pm 0,02$ gefunden. FeAl_2O_4 stellt somit nahezu einen Normalspinell dar.

Im Fall von FeAl_2O_4 wurde das Startmaterial (siehe Kapitel 3.1) mittels Mössbauerspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen von Raumtemperatur bis zu 7 K vermessen. Bei einer Temperatur von 77 K ist das Spektrum am detailreichsten und die verschiedenen Plätze können anhand ihrer Quadrupolaufspaltungen unterschieden werden (Abb. 4.2). Der Inversionsgrad der hier synthetisierten FeAl_2O_4 Probe wurde mittels Mössbauerspektroskopie nach der von L. LARSSON *et. al.* beschriebenen Fit-Methode (siehe Abb. 4.3) mittels Lorentzprofilen fester Linienbreite [51] bestimmt. Wie bereits von LARSSON *et. al.* beobachtet,

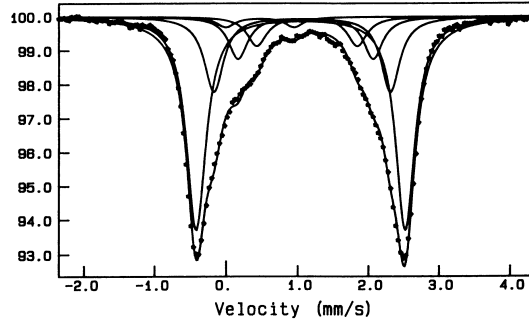


Abbildung 4.3: Ein von L. LARSSON *et. al.* [51] publizierter Fit einer FeAl_2O_4 -Probe bei konstanter Linienbreite. Die Probe wurde bei 1201°C getempert, gequenchet und anschließend bei $\sim 77\text{ K}$ vermessen.

erreicht ein Fit mit weniger als vier Subspektren keine akzeptable Übereinstimmung mit den Messdaten. Bei der Auswertung der Mössbauerspektroskopie repräsentiert ein Subspektrum die Fe^{2+} -Ionen auf Tetraederplätzen, eines die Fe^{2+} -Ionen auf Oktaederplätze, zusätzlich jeweils ein weiteres Subspektrum für trigonal verzerrte Plätze (siehe Abb. 4.4). Den trigonal verzerrten Plätzen (siehe Tabelle 4.1) werden die jeweils kleineren Quadrupolaufspaltung zugeordnet [51, 48]. Der Inversionsgrad ergibt sich aus den integralen Flächenverhältnissen der Fe^{2+} -Ionen auf tetraedrischen und oktaedrischen Plätzen inklusive der trigonal verzerrten Plätze zu $x \approx 0,18$ (siehe Tabelle 4.1).

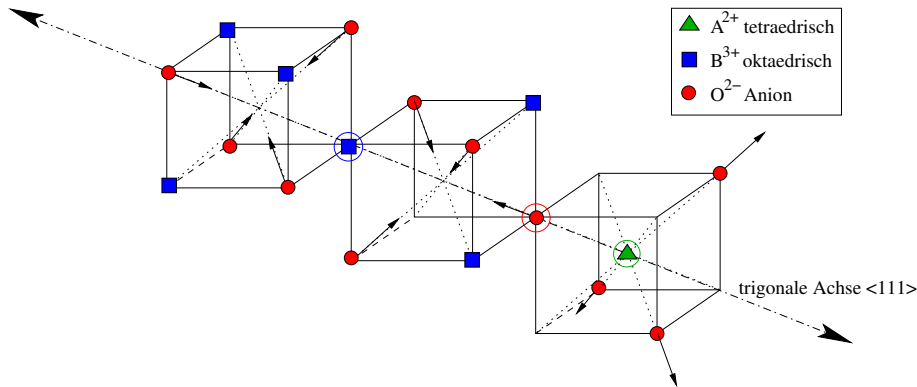


Abbildung 4.4: Darstellung der trigonalen Verzerrung entlang einer lokalen $\langle 111 \rangle$ -Richtung in der Spinellstruktur für die beteiligten Plätze.

In einem trigonal verzerrten oktaedrischen Feld ist der T_{2g} Grundzustand in einen Dublett- ($\psi_{\pm 1}$) und einen Singulett-Zustand (ψ_0) aufgespalten. Die Größe der Quadrupolaufspaltung ist davon abhängig, ob $\psi_{\pm 1}$ oder ψ_0 den Grundzustand darstellen und wie groß die energetische Separation zwischen den Zuständen ist. Die beiden $\psi_{\pm 1}$ Zustände liefern einen Beitrag von $\frac{2}{7}e \langle r^{-3} \rangle$ zum elektrischen Feldgradienten (bis zu 2 mm/s) [48], der Singulett-Zustand ψ_0 hingegen liefert $-\frac{4}{7}e \langle r^{-3} \rangle$ [52] (ca. 3 mm/s). Ein positives trigonales Feld

entsteht durch sechs umgebende Al^{3+} -Ionen in einem Abstand von $2,88 \text{ \AA}$ mit einem trigonalen Winkel von $35,26^\circ$. In einem Normalspinell sind die großen zweiwertigen Ionen auf den (A)-Plätzen und vergrößern u auf $u = 0.387$ für MgAl_2O_4 [53] und $u = 0.3885$ für FeAl_2O_4 [50], dies führt zu einer Vergrößerung der Sauerstoffanordnung entlang der trigonalen Achse. Ist das negative trigonale Feld der Sauerstoffionen größer als das positive Feld der Al^{3+} -Ionen stellt das Dublett $\psi_{\pm 1}$ den Grundzustand dar und die Quadrupolaufspaltung erreicht ein Maximum von ca. 2 mm/s .

Das Fehlen einer Jahn-Teller-Verzerrung in FeAl_2O_4 wird von ROSSITER [54] mit dem Fehlen von d -Elektronen am Al^{3+} -Ion erklärt, während z. B. bei FeV_2O_4 ein Jahn-Teller-Effekt unterhalb von 127 K auftritt.

Im Fall des hier synthetisierten FeAl_2O_4 (siehe Abb. 4.2) findet sich, wie auch bei L. LARSSON *et. al.* [51] (siehe Abb. 4.3), eine kleine Menge Fe^{3+} -Ionen, die sich mit $\sim 2,5 \%$ nahe der Nachweisgrenze der Mössbauerspektroskopie befindet. Bei diesen Fits wird die Linienbreite der Subspektren gleich gesetzt, auch wenn dabei nicht die bestmögliche Anpassung an die Messkurve erreicht wird. Vergleicht man die hier erhaltenen Parameter mit denen von LARSSON *et. al.*, so lässt sich ungefähr die Abschrecktemperatur der hier synthetisierten Probe ermitteln. Nach diesem Vergleich liegt die Abschrecktemperatur der hier synthetisierten Probe ca. bei $750 - 800^\circ\text{C}$.

Wählt man bei den Fits keine festen Linienbreiten für die einzelnen Subspektren, so erhält man eine bessere Anpassung an die Messkurve, wie in Abb. 4.5 dargestellt. Die sich ergeben-

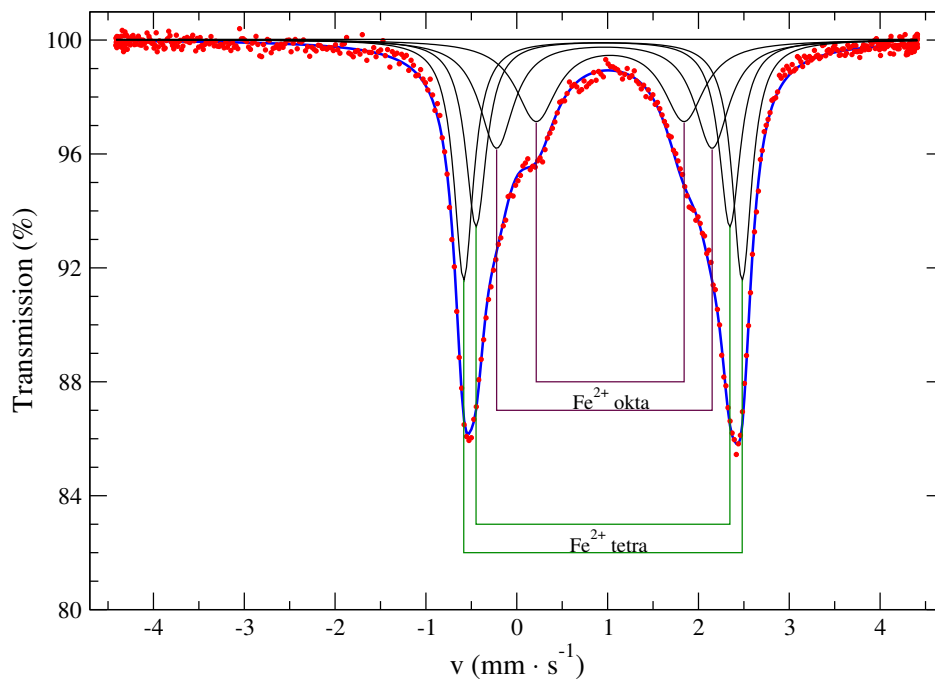


Abbildung 4.5: Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 bei 78 K mit vier Subspektren (Lorentzprofile) und variabler Linienbreite gefittet.

Subspektren	A_i	Isomeriever- schiebung (mm/s)	Quadrupolauf- spaltung (mm/s)	Linien- breite (mm/s)
Fe^{2+} -Tetra-	30%	1,061	3,065	0,129
Fe^{2+} -Tetra,Trig-	25%	1,061	2,794	0,139
Fe^{2+} -Okta-	24%	1,076	2,373	0,230
Fe^{2+} -Okta,Trig-	21%	1,141	1,628	0,272

Tabelle 4.2: Fitparameter vom Mössbauerspektrum des FeAl_2O_4 -Startmaterial in Abb. 4.5 bei 78 K mit variabler Linienbreite.

den Fitparameter in Tabelle 4.2 zeigen jedoch deutliche Abweichungen von den Parametern, die von LARSSON *et. al.* angegeben wurden. Der Inversionsgrad, der sich aus den Flächenanteilen für Fe^{2+} -Ionen auf tetraedrischen und oktaedrischen Plätzen (incl. der tetragonal verzerrten Plätze) ergibt beträgt $x = 0.45$. Aufgrund der instabilen Flächenverhältnisse der Fits bei Variation der Linienbreite ist die Mössbauerspektroskopie in diesem Fall nicht die beste Wahl, um Aussagen über den Inversionsgrad des Materials zu treffen.

Betrachtet man FeAl_2O_4 unterhalb der Néel-Temperatur, so werden die Spektren komplex (siehe Abb. 4.6). Die Ursache ist im schwachen Magnetismus der Probe begründet und der Tatsache, dass die Fe^{2+} -Ionen einer relativ starken Quadrupolwechselwirkung ausgesetzt sind, die Größe beider Effekte liegt daher im gleichen Energiebereich. Zur Anpassung der Proben können in diesem Fall keine Lorentz- oder Voigtprofile verwendet werden. Das gewählte Fitmodell wird in RECOIL [44] als „Full Static Hamiltonian Site Analysis“ bezeichnet und beruht auf der Arbeit von BLAES *et. al.* [55]. Eine weitere Einteilung erfolgt durch die relative Orientierung der Hyperfeinfelder und des elektrischen Feldgradienten zueinander und zum einfallenden γ -Strahl. Die hier verwendeten Pulver wurden mit RECOIL mit der „Powdered Crystal Sites“ Methode gefittet (siehe Tabelle 4.3). Dabei wird davon ausgegangen, dass die γ -Strahlwinkel keine Vorzugsrichtung aufweisen, allerdings bleibt die \mathbf{H}_{hf} Orientierung relativ zum elektrischen Feldgradienten erhalten. Diese Annahme korrespondiert mit einem Pulver aus kleinen zufällig orientierten Kristalliten in denen die Orientierung des magnetischen Feldes \mathbf{H}_{hf} relativ zum elektrischen Feldgradienten für jeden Kristall feststeht. In diesem Fit werden 3 Plätze angenommen, einer für Fe^{2+} -Ionen auf [B]-Plätzen und zwei für Fe^{2+} -Ionen auf (A)-Plätzen, wobei ein (A)-Platz ohne Quadrupolaufspaltung für eine gute Anpassung nötig ist. Um die Anzahl der Parameter gering zu halten wurde der Asymmetrieparameter $\eta = 0$ [†] gesetzt, es konnte jedoch keine gute Übereinstimmung gefunden werden, wenn konstante Linienbreiten vorausgesetzt wurden. Die Angabe der Winkel erfolgt in Polarkoordinaten relativ zum elektrischen Feldgradienten, wobei der azimuthale Winkel ϕ_{H_q} bei allen Fits strikt 0 blieb.

[†] η ergibt sich aus

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

für $\eta = 0$ ist der elektrische Feldgradient in alle Raumrichtungen gleichen groß (axiale Symmetrie) [56].

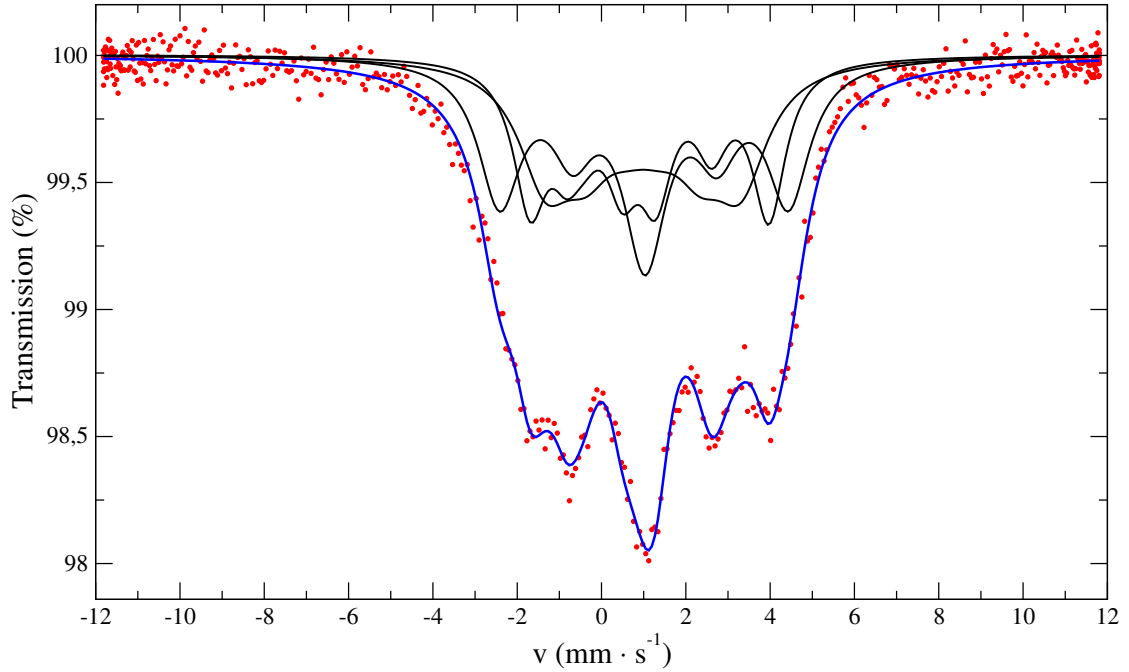


Abbildung 4.6: Mössbauerspektrum von FeAl_2O_4 0 min bei 9,99 K. Der gewählte Fitansatz entspricht dem von DORMANN *et. al.* [49].

Sub-spektren	Flächen-anteil (%)	Isomerie-verschiebung (mm/s)	Quadrupol-aufspaltung (mm/s)	Hyper-feinfeld (T)	Θ_{H_q} rel. zu EFG ($^\circ$)	Linienver-breiterung (mm/s)
$\text{Fe}^{2+}(\text{A})_1$	31,54	0,987	0*	14,404	0*	1,544
$\text{Fe}^{2+}(\text{A})_2$	37,01	1,021	2,99	15,126	55,6	1,22
$\text{Fe}^{2+}[\text{B}]$	31,45	1,013	-2,985	11,076	66,6	0,954
Fe^{3+}	5	0,53	≈ 0	47,6	-	0,90*
$\text{Fe}^{2+}(\text{A})_1$	22	1,10	≈ 0	16,9	-	0,90*
$\text{Fe}^{2+}(\text{A})_2$	49	1,08	3,60	15,3	54	0,90*
$\text{Fe}^{2+}[\text{B}]$	24	1,05	-2,82	16,8	59	0,90*

Tabelle 4.3: Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeAl_2O_4 bei ~ 10 K in Abb. 4.6. Gefittet wurde mittels drei Full Static Hamiltonian Powdered Crystal Sites [55]. Unten befinden sich zum Vergleich die von DORMANN *et. al.* [49] veröffentlichten Parameter, wobei die verwendete γ -Quelle nicht angegeben wurde. Zur Reduzierung der Parameteranzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt und ϕ_{H_q} bleibt strikt 0, daher werden beide nicht angegeben. * steht für konstantgehaltene Parameter.

Die Abweichungen der Parameter zwischen der von DORMANN *et. al.* vermessenen Probe und den hier erhaltenen Parametern dürfte im Wesentlichen darauf beruhen, dass die hier synthetisierte Probe bei ~ 10 K vermessen wurde, gegenüber 4,2 K bei DORMANN *et. al.* (siehe Abb. 4.7). Die beobachteten Abweichungen dürften zum einen auf der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen beruhen und zum anderen auf noch nicht völlig ausgebildeten magnetischen Untergittern. Eine weitere Möglichkeit sind unterschiedliche Herstellungsbedingungen, da in der hier vermessenen Probe kein Fe^{3+} -Anteil nachgewiesen werden konnte. Der sich aus den Intensitätsverhältnissen ergebende Inversionsgrad ist bei derart komplexen Spektren nur von geringer Aussagekraft.

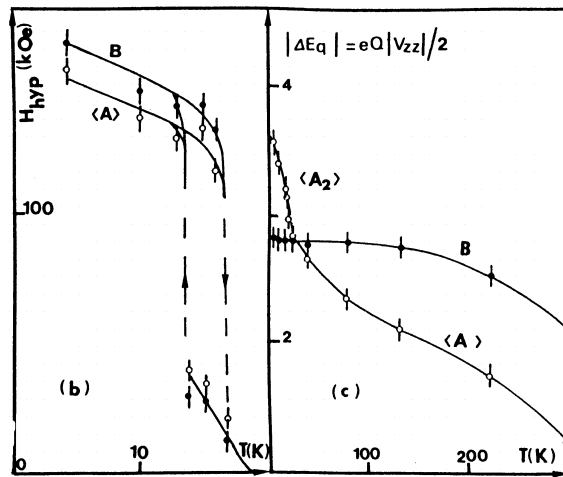


Abbildung 4.7: Variation des Hyperfeinfelds mit der Temperatur (links) und Variation von ΔE_Q mit der Temperatur (rechts) für FeAl_2O_4 nach DORMANN [49].

Eine Diskrepanz zwischen LARSSON *et. al.* und DORMANN *et. al.* besteht bei der Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen zu den kristallographischen Plätzen. LARSSON *et. al.* ordnet die größeren Quadrupolaufspaltungen den Fe^{2+} -Ionen auf (A)-Plätzen zu und die geringeren Quadrupolaufspaltungen den [B]-Plätzen, während die Zuordnung bei DORMANN *et. al.* umgekehrt erfolgt.

Fe₂GeO₄

Fe₂GeO₄ ist ein 4-2 Spinell [57] (siehe Kapitel 2.1.1), dessen Ge⁴⁺-Ionen auf den (A)-Plätzen liegen, während die Fe²⁺-Ionen die [B]-Plätze einnehmen. Es ergibt sich daher ein Normalspinell ((Ge_{1-x}Fe_x)[Ge_xFe_{2-x}]O₄) mit $x \approx 0$. Fe₂GeO₄ hat im gesamten untersuchten Temperaturbereich kubische Struktur.

Abb. 4.8 zeigt ein Röntgendiffraktogramm von Fe₂GeO₄ nach der Herstellung. Die Übereinstimmung des gemessenen Diffraktogramms mit den Werten aus dem PDF 25-0359 ist hervorragend, wobei die mit * markierten Reflexe dem Probenhalter zuzuordnen sind. Das Startmaterial ist folglich phasenreines Fe₂GeO₄ mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 8.408 \text{ \AA}$.

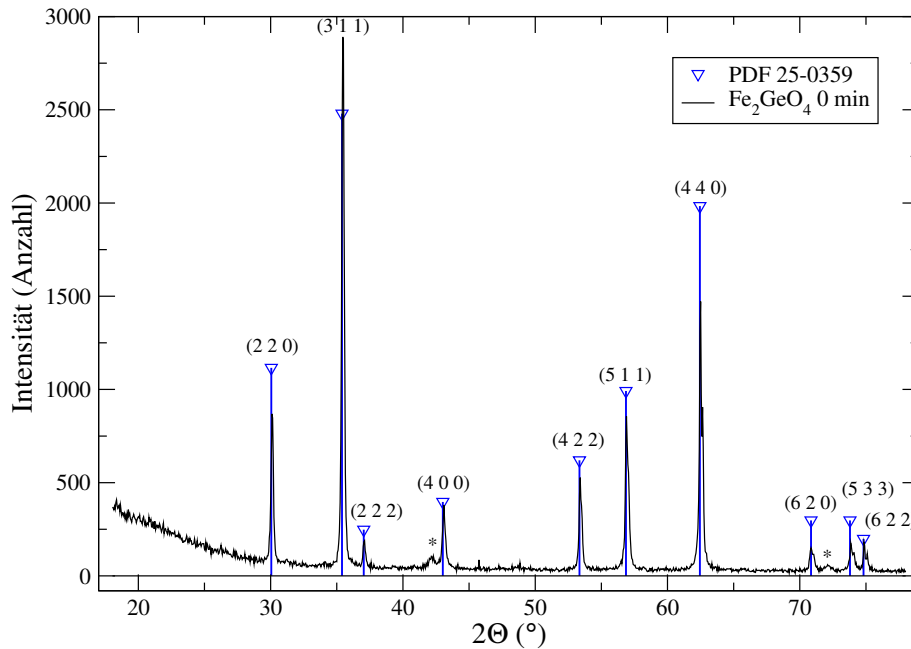


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramm von Fe₂GeO₄ nach der Herstellung. Der Stern * steht für Halterreflexe.

Die [B]-Plätze weisen eine trigonale Symmetrie parallel (0z) zu einer der vier $\langle 111 \rangle$ -Richtungen auf, dabei werden im Material alle vier Richtungen gleichmäßig besetzt. In einem Kristallfeldmodell kommt es nach einem Vorschlag von VARRET *et. al.* [58] zur Aufspaltung der elektronischen Niveaus eines Fe²⁺-Ions auf einem [B]-Platz wie in Abb. 4.9 dargestellt. Der elektronische Grundzustand, inklusive des Spins, ist bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes ein Singulett und das Fe²⁺-Ion hat eine magnetische Vorzugsebene. Unterhalb von 10 K wird Fe₂GeO₄ antiferromagnetisch aufgrund von magnetischen [B]-[B]-Wechselwirkungen der Fe²⁺-Ionen [59].

F. HARTMANN-BOUFRON *et. al.* haben aus theoretischen Betrachtungen, Neutronenbeugung und Mössbauermessungen [60] folgende Aussagen über die lokale magnetische und elektrische Struktur von Fe²⁺-Ionen in Fe₂GeO₄ erhalten.

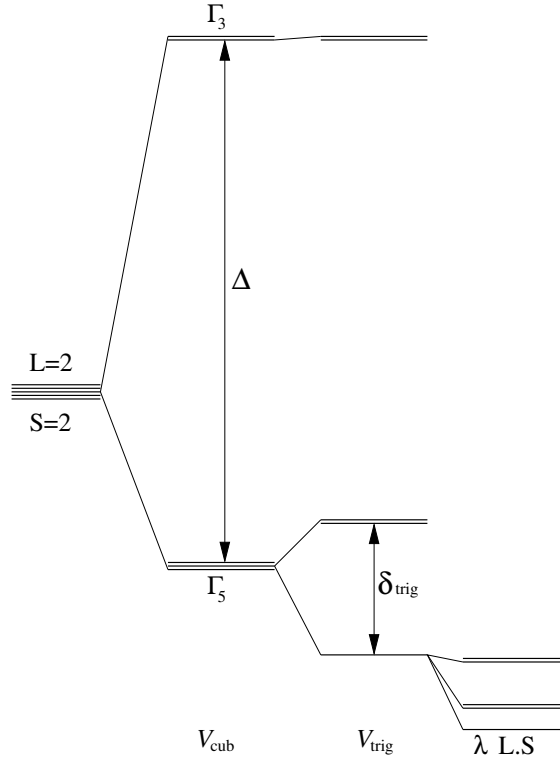


Abbildung 4.9: Die elektronischen Aufspaltungen eines Fe^{2+} -Ions auf oktaedrischen [B]-Plätzen nach VARRET *et. al.* [58].

- Der elektrische Feldgradient (EFG) hat eine axiale Symmetrie um $0z$ und steht damit in Übereinstimmung mit der oben beschriebenen lokalen trigonalen Symmetrie.
- Die Komponente V_{zz} des EFG hat ein negatives Vorzeichen bei 0 K.
- Für $T < T_{\text{Néel}} = 11,2 \text{ K}$ tritt ein Hyperfeinfeld \mathbf{H}_n auf, welches senkrecht zur Achse $0z$ der lokalen Symmetrie liegt.
- Bei $T = 0 \text{ K}$ ist $|\mathbf{H}_n| = 15,7 \text{ T}$ [58].

Die Mössbauermessung bei Raumtemperatur von Fe_2GeO_4 ist in Abb. 4.10 dargestellt und zeigt ein Quadrupoldublett (Lorentzprofil) mit einer für Fe^{2+} typischen Isomerieverschiebung. Tabelle 4.4 zeigt die hier erhaltenen Fitparameter in der ersten Zeile und in der zweiten Zeile die Parameter von VARRET *et. al.*[†] [58]. Der Vergleich der Parameter zeigt geringe Abweichungen. Diese Diskrepanz könnte durch die problematische Herstellung von Fe_2GeO_4 erklärt werden, die aufgrund unterschiedlicher Herstellungstemperaturen geringfügig unterschiedliche Umgebungen erzeugen kann und somit die geringen Unterschiede in der Quadrupolaufspaltung verursachen könnte.

[†]Da keine Angaben über die verwendete Quelle zur Verfügung stehen, kann auf die Diskrepanz der Isomerieverschiebungen nicht eingegangen werden.

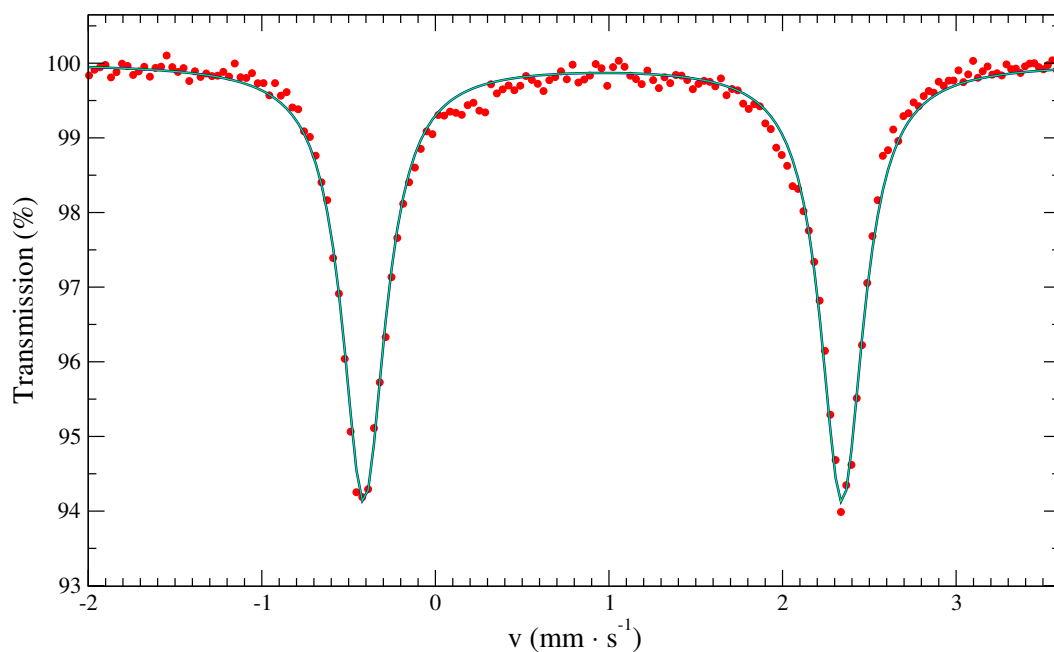


Abbildung 4.10: Mössbauerspektrum von Fe_2GeO_4 bei Raumtemperatur .

Subspektren	Flächen- anteil	Isomeriever- schiebung (mm/s)	Quadrupolauf- spaltung (mm/s)	Linien- breite (mm/s)
Fe^{2+}	100%	$1,077 \pm 0,002$	$2,755 \pm 0,003$	$0,300 \pm 0,004$
Fe^{2+} [58]	100%	$0,90 \pm 0,01$	$2,88 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$

Tabelle 4.4: Fitparameter des Raumtemperatur Mössbauerspektrums von Fe_2GeO_4 in Abb. 4.10, gefittet wurde mittels eines Lorentzprofils. Unten befinden sich zum Vergleich die von VARRET *et. al.* angegebenen Parameter [58], wobei die verwendete γ -Quelle nicht angegeben wurde.

Unterhalb von 10 K bilden sich antiferromagnetische [B]-[B]-Wechselwirkungen aus, die durch Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feldgradienten ein komplexes Mössbauerspektrum ergeben (siehe Abb. 4.11). Das bei FeAl_2O_4 beschriebene RECOIL-Fitmodell kommt auch hier zur Anwendung, wobei nur eine Fe^{2+} -Komponente für einen akzeptablen Fit benötigt wird (siehe Tabelle 4.5). Die Parameter entsprechen den von F. HARTMANN-BOUTRON *et. al.* [60] veröffentlichten. Wie bereits bei FeAl_2O_4 erwähnt, werden die Winkel des magnetischen Hyperfeinfeldes ϕ_{H_q} und Θ_{H_q} in Polarkoordinaten relativ zu den Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten angegeben. Der azimuthale Winkel ist ϕ_{H_q} und der polare Winkel ist Θ_{H_q} .

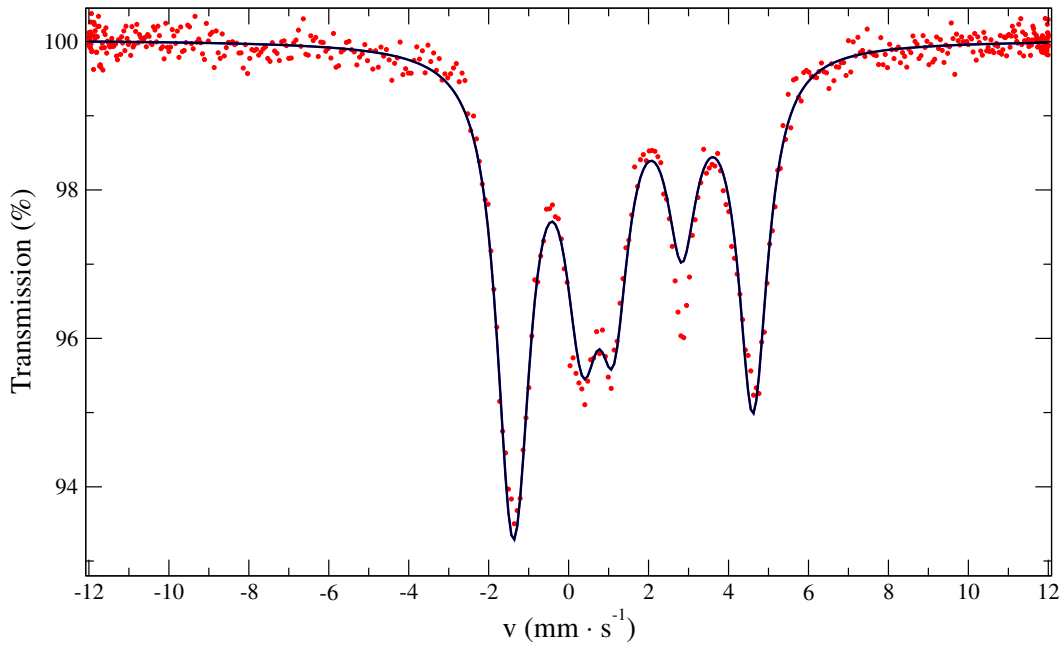


Abbildung 4.11: Mössbauerspektrum von Fe_2GeO_4 nach der Herstellung bei 2 K, der gewählte Fitansatz entspricht dem von F. HARTMANN-BOUTRON *et. al.* [60].

Sub-spektren	Isomerie-verschiebung (mm/s)	Quadrupol-aufspaltung (mm/s)	Hyperfeinfeld (T)	ϕ_{H_q} rel. zu EFG (°)	Θ_{H_q} rel. zu EFG (°)	Linienbreite (mm/s)
$\text{Fe}^{2+}[\text{B}]$	1,172	-2,912	14,242	0,059	93,89	0,888

Tabelle 4.5: Fitparameter des Mössbauerspektrums von Fe_2GeO_4 bei ~ 2 K, Abb. 4.11. Gefittet wurde mittels einer Full Static Hamiltonian Powdered Crystal Site, entsprechend dem Ansatz von F. HARTMANN-BOUTRON *et. al.* [60]. Zur Reduzierung der Parameteranzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt.

FeV₂O₄

In dem halbleitenden Normalspinell FeV₂O₄ werden die (A)-Plätze von den Fe²⁺-Ionen belegt, während die V³⁺-Ionen die [B]-Plätze einnehmen [61]. Abb. 4.12 zeigt ein Röntgendiffraktogramm von FeV₂O₄ nach der Herstellung, wobei sich in diesem Diffraktogramm geringe V₂O₃ (PDF 26-0278) Verunreinigungen zeigen.

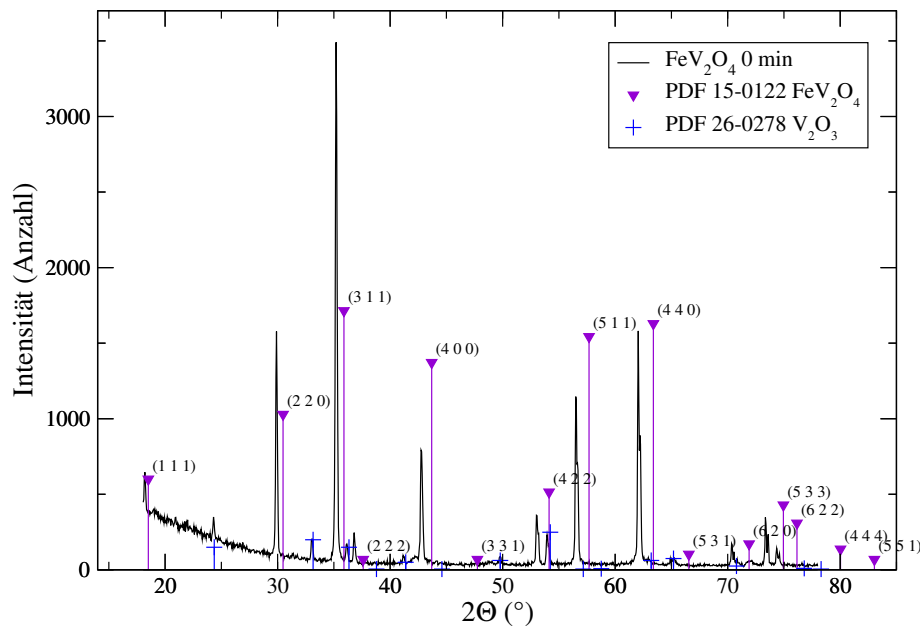


Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramm von FeV₂O₄ nach der Herstellung

Die Abweichung der Reflexe (siehe Tabelle 4.6) des Hauptproduktes von denen im PDF 15-0122 (FeV₂O₄) kann mehrere Ursachen haben:

- der FeV₂O₄ Spinell[†] ist nicht stöchiometrisch
- es liegt ein ein Phasengemisch vor
- es handelte sich möglicherweise bei dem in PDF 15-0122 vermessene Spinell nicht um FeV₂O₄

Eine EDX Analyse (siehe Abb. 4.13) des synthetisierten Materials zeigt deutlich, dass das stöchiometrische Verhältnis (Atom% in Abb. 4.13) für Eisen:Vanadium 1:2 beträgt und somit genau dem für FeV₂O₄ benötigten Verhältnis entspricht. ROGERS *et. al.* [61] geben die Gitterkonstante (siehe Abb. 4.14) von FeV₂O₄ mit $a = 8.454 \pm 0,002 \text{ \AA}$ an, während im PDF 15-0122 $a = 8.2970 \text{ \AA}$ angegeben wird. Der hier gefundene Wert von $a = 8.4570 \text{ \AA}$

[†] die ebenfalls passenden Reflexe des kubischen V₃O₄ scheiden aus, da keine eisenhaltige Phase im Diffraktogramm erkennbar ist.

h k l	2 Θ (°) gemessen	d (Å)	2 Θ (°) PDF 15-0120	d (Å)
1 1 1	18,180	2,46865	18,508	2,426402
2 2 0	29,884	1,54587	30,484	1,518299
3 1 1	35,303	1,33278	35,891	1,313836
2 2 2	36,893	1,28301	37,603	1,262285
4 0 0	42,818	1,13321	43,692	1,115012
4 2 2	53,080	0,96341	47,754	1,040478
5 1 1	56,548	0,92314	54,127	0,950528
4 4 0	62,112	0,87143	63,394	0,861451
5 3 1	65,003	0,84983	66,547	0,839591
6 2 0	70,422	0,81748	71,904	0,810310

Tabelle 4.6: Abstände d der Spiegelebenen für das Hauptprodukt im Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.12 bei einer Wellenlänge von 154,056 pm

passt somit sehr gut zum Wert von ROGERS *et. al.*, was die Vermutung nahelegt, dass die im PDF 15-0122 vermessene Substanz nicht FeV_2O_4 war. Wie aus der Mischungsreihe FeV_2O_4 – Fe_2VO_4 von R.D. ROGERS *et. al.* in Abb. 4.14 hervorgeht, sollten kleine Abweichungen der Fe/V Zusammensetzung keinen Einfluss auf die Größe der Einheitszelle haben.

Die zusätzlichen Reflexe im Diffraktogramm zeigen, dass die Synthese kein phasenreines Hauptprodukt ergeben hat. Das Auftreten von Fe^{3+} im Mössbauerspektrum (siehe Abb. 4.15 und Tabelle 4.7) und die zweite Phase im Röntgendiffraktogramm deuteten auf zu schwach reduzierende Bedingungen bei der Herstellung hin, die eine vollständige Umsetzung verhindert haben.

Das Raumtemperatur Mössbauerspektrum von FeV_2O_4 in Abb. 4.15 zeigt zwei Subspektren (Lorentzprofil) ohne Aufspaltung. Das Singulett[†] bei $\sim 0,91$ mm/s repräsentiert die Fe^{2+} -Ionen und das Singulett bei $\sim 0,46$ mm/s steht für Fe^{3+} -Ionen (siehe Tabelle 4.7). Dieses ist ebenfalls von mehreren Autoren beobachtet worden [62, 54]. Aus der Position (siehe Abb. 4.16) des Subspektrums der Fe^{3+} -Ionen lässt sich schliessen, dass sich die Ionen in oktaedrischer Umgebung befinden.

FeV_2O_4 weist im Vergleich mit den beiden oben beschriebenen Spinellen einige Besonderheiten auf, so ist es oxidationsempfindlich [62] und verändert sich geringfügig an Luft. Strukturell wird FeV_2O_4 unterhalb von 127 K tetragonal, mit Ausnahme eines Temperaturbereiches zwischen 77 - 110 K in dem es orthorhombische Struktur besitzt [40, 60]. Die Curietemperatur des Materials liegt bei 107 K, so dass oberhalb sehr einfache Spektren beobachtet werden, welche nur aus einem Singulett für Fe^{2+} auf ungestörten (A)-Plätzen bestehen. Weicht die Zusammensetzung des Materials vom idealen Verhältnis ab, so ist dies

[†]Singulett = Subspektrum ohne Quadrupolaufspaltung oder Hyperfein Wechselwirkungen.

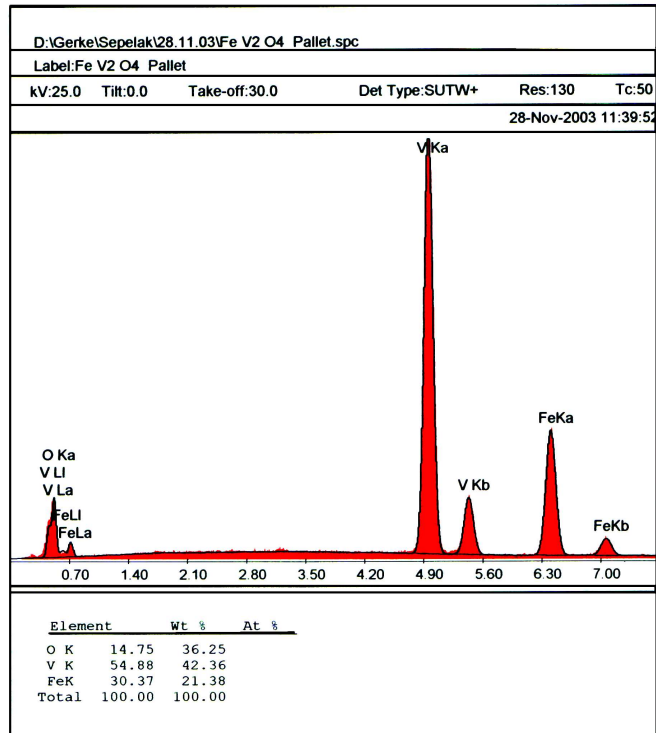


Abbildung 4.13: EDX-Analyse von FeV_2O_4 nach der Herstellung, der Sauerstoffanteil ist in diesem Scanmodus nicht korrekt erfassbar.

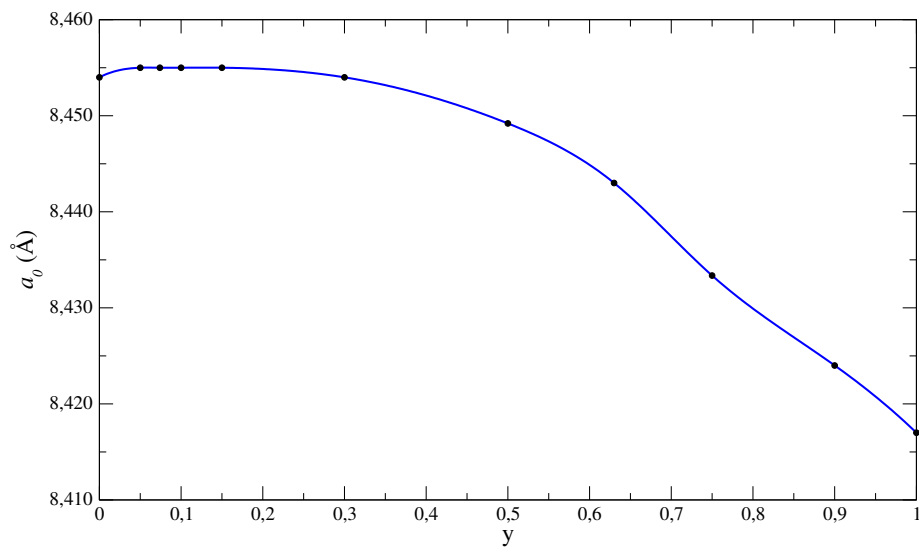


Abbildung 4.14: Gitterkonstante in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die Reihe $\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) von D. B. ROGERS *et. al.* [61], die blaue Linie stellte einen kubischen Spline dar.

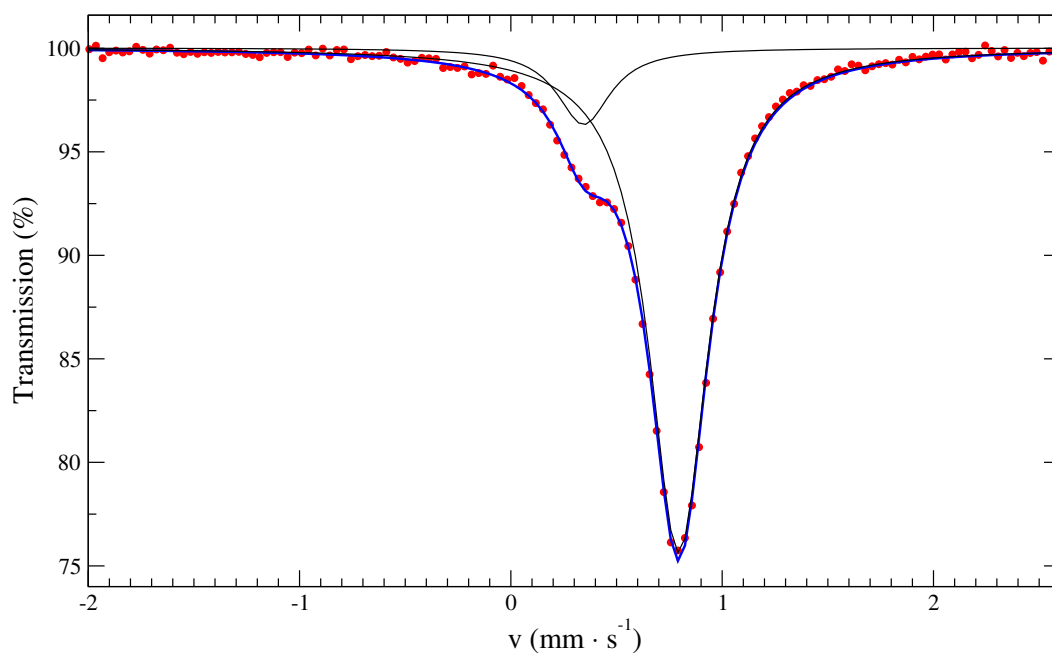


Abbildung 4.15: Mössbauerspektrum von FeV_2O_4 bei Raumtemperatur mit zwei Lorentzprofilen gefittet.

Subspektren	Flächen- anteil	Isomeriever- schiebung (mm/s)	Quadrupolauflö- sung (mm/s)	Linienver- breiterung (mm/s)
Fe^{2+} Lorentzprofil	88,0%	0,906	0	0,344
Fe^{3+} Lorentzprofil	12,0%	0,457	0	0,308

Tabelle 4.7: Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeV_2O_4 -Startmaterials in Abb. 4.15 bei Raumtemperatur .

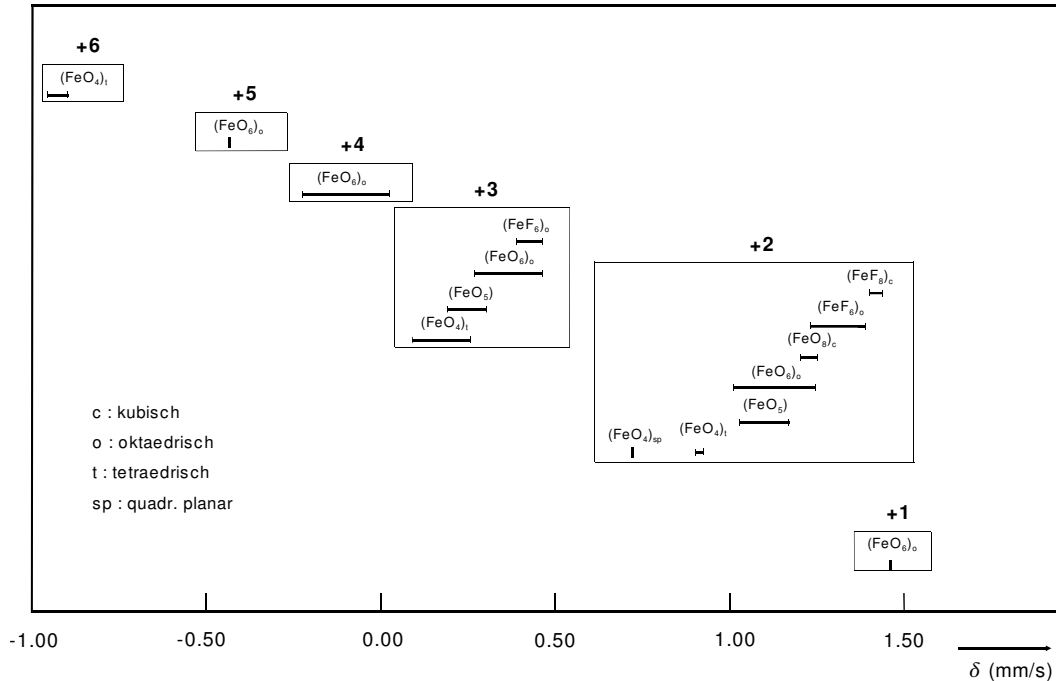


Abbildung 4.16: Zuordnung von Isomerieverschiebungen zu kristallographischen Plätzen nach Menil (relativ zu α -Eisen) [63].

bis zu sehr großen Abweichungen ($\text{Fe}_{1.31}\text{V}_{1.69}\text{O}_4$) kaum im Mössbauerspektrum oder im Röntgendiffraktogramm zu beobachten [54].

Damit ergibt sich die Möglichkeit, dass es bei der Herstellung aufgrund zu hoher Sauerstoffpartialdrücke zu einer unvollständigen Reduktion der Fe^{3+} -Ionen gekommen ist und die verbliebenen Fe^{3+} -Ionen mit den V^{3+} -Ionen um die [B]-Plätze konkurrieren. Das Ausweichen der Fe^{3+} -Ionen auf tetraedrische Gitterplätze ist nach der Isomerieverschiebung des Singulett im Mössbauerspektrum nicht erfolgt, obwohl dies aufgrund der Größenunterschiede zwischen Fe^{3+} -Ionen und V^{3+} -Ionen möglich gewesen wäre.

Das Tieftemperatur-Mössbauerspektrum (siehe Abb. 4.17) zeigt wie bei den vorhergehenden Proben ein komplexes Spektrum infolge eines relativ schwachen magnetischen Feldes und eines relativ starken elektrischen Feldgradienten.

Deutlich ist hier der Fe^{3+} -Flächenanteil zu erkennen, der aufgrund der tiefen Temperatur mit $\sim 14\%$ etwas über dem bei Raumtemperatur liegt. Das größere magnetische Hyperfeinfeld von $\sim 47,3$ T stimmt mit dem Wert von Fe^{3+} auf [B]_b in Magnetit (Fe_3O_4) überein [64]. Dies könnte auf Magnetit als zweite Phase hindeuten, allerdings fehlen die für Magnetit typischen weiteren Subspektren mit $B = 48,5$ T für Eisen auf [B]_a-Plätzen, bzw. $B = 50,3$ T auf (A)-Plätzen. Das zweite Fe^{3+} Subspektrum mit einem Hyperfeinfeld von ~ 45 T korreliert ebenfalls nicht mit Magnetit. Aufgrund der fehlenden Asymmetrie der Fe^{3+} -Plätze kommt als weitere Phase γ - Fe_2O_3 (Maghemit) in Betracht. Allerdings stimmen auch hier die gefundenen Hyperfeinaufspaltungen nicht mit den aus der Literatur [65, 66] bekannten Werten von $B = 51,5$ T für Fe^{3+} auf (A)-Plätzen bzw. $B = 48,4$ T für die [B]-Plätze bei 12 K überein.

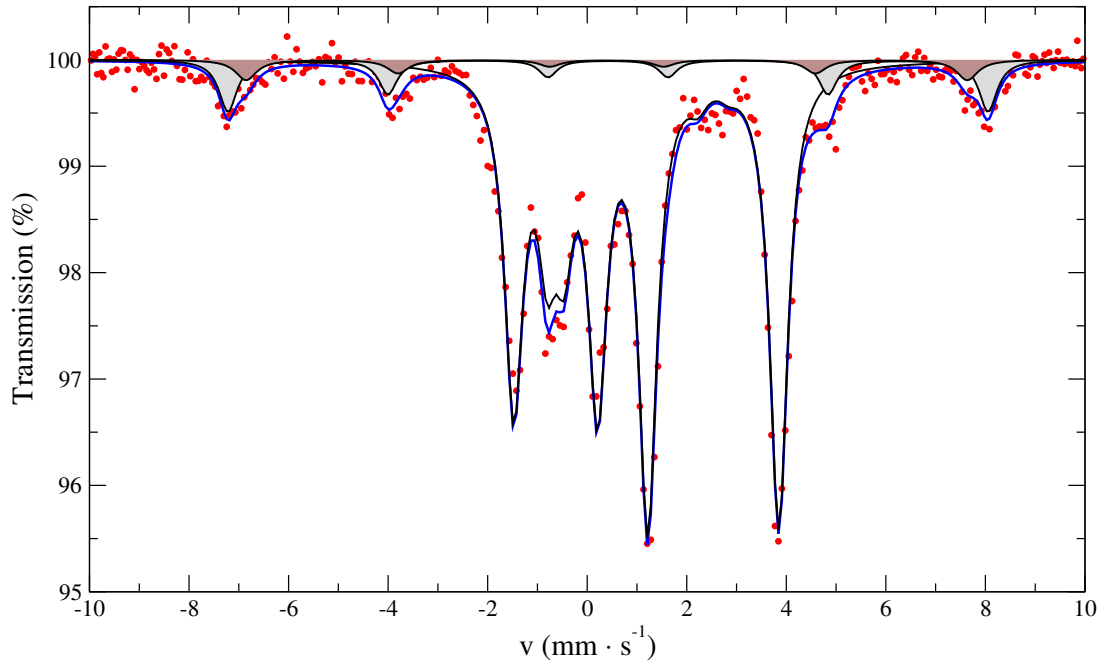


Abbildung 4.17: Mössbauerspektrum von FeV_2O_4 nach der Herstellung bei 5,8 K, der gewählte Fitansatz entspricht dem von F. HARTMANN-BOUTRON *et. al.* [60].

Sub-spektren	Area (%)	Isomerie-verschiebung (mm/s)	Quadrupol-aufspaltung (mm/s)	Hyperfeinfeld (T)	ϕ_{H_q} rel. zu EFG (°)	Θ_{H_q} rel. zu EFG (°)	Linienverbreiterung (mm/s)
$\text{Fe}^{2+}(\text{A})$	86,4	1,059	3,147	8,502	11,70	20,24	0,222
$\text{Fe}^{3+}\text{-1-}$	9,3	0,528	0*	47,350	-	-	0,219
$\text{Fe}^{3+}\text{-2-}$	4,3	0,500	0*	44,930	-	-	0,250

Tabelle 4.8: Fitparameter des Mössbauerspektrums von FeV_2O_4 bei ~ 6 K, Abb. 4.17. Gefittet wurde mittels einer Full Static Hamiltonian Powdered Crystal Site, entsprechend dem Ansatz von F. HARTMANN-BOUTRON *et. al.* [60]. Zur Reduzierung der Parameteranzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt.

Es wurden jedoch für kleine Partikel in der Literatur auch kleinere Felder beobachtet [65]. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Hyperfeinfelder betrifft beide betrachteten Eisenoxide gleichermaßen, daher ist eine Unterscheidung nicht möglich. Gegen das Vorhandensein von α , β , γ , δ – FeOOH sprechen, trotz der recht ähnlichen Hyperfeinfelder, die Isomerieverschiebungen, die bei ~ 6 K bei ~ 0 mm/s liegen sollten [67].

4.2 Untersuchung mechanisch aktivierter Materialien

FeAl₂O₄

Zur mechanischen Aktivierung oder für Ultrafeinmahlungen werden spezielle Hochenergiemøhlen verwendet. Der Energieeintrag (in der Größenordnung von 10^{-1} - 10^1 kW/m³) in diesen Møhlen ist um ein Vielfaches höher als in konventionellen Rotationsmøhlen ($\sim 10^{-2}$ kW/m³). Die in der Forschung oder für kleine Mengen verwendeten Møhlen sind hauptsächlich verschiedene Varianten von planetaren Kugelmøhlen. Für größere Mengen im technischen oder industriellen Einsatz werden hauptsächlich Røhrmøhlen verwendet, die sich auch für den kontinuierlichen Betrieb eignen. Es gibt noch weitere Møhlenarten die in bestimmten Anwendungen Vorteile bieten. Gerade in den letzten 10 - 20 Jahren wurden viele neue Konzepte entworfen und bestehende verbessert [68]. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Møhlen sind planetare Kugelmøhlen, die Pulverisette 6 (Fritsch) und die AGO 2 Møhle des Instituts für Festkörperchemie in Novosibirsk (siehe Kapitel 3.2).

Der große Energieeintrag ergibt sich aus dem Aufschlag der hochbeschleunigten schweren Kugeln auf das Mahlgut. Die dabei freiwerdende Energie kann z. B. das Kaltschweißen von Metallen zu Legierungen bewirken oder im Falle von spröden Materialien durch Brüche nanostrukturierte Partikel erzeugen. Das Ergebnis der Mahlung wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst, wie der Møhle, der Form der Mahlkörper (Bälle, Stäbe, usw.), dem Material der Mahlwerkzeuge (Stahl, Wolframkarbid, Zirkonoxid, Korund, usw.), dem Pulver-zu-Kugel-Verhältnis, der Mahlatmosphäre (Luft, Vakuum, Lösungsmittel, reaktiv, etc.), der Mahlgeschwindigkeit, der Mahldauer und anderen. Diese Vielzahl an Parametern macht es schwierig, die Resultate ähnlicher Materialien in verschiedener Studien miteinander zu vergleichen, da eventuell unterschiedliche Møhlentypen verwendet wurden.

Die Zertrümmerung von Spinellpartikeln durch mechanische Einwirkung wird begleitet von einer zunehmenden Zahl an Partikeln und durch die Erzeugung von frischen, reaktiven Oberflächen. Um die Reaktionen der frischen Oberflächen mit Luft zu vermeiden, wurde bei der Befüllung des Mahlbeckers unter einer Argonatmosphäre gearbeitet. Im Fall des FeAl₂O₄ wurden Proben bei verschiedenen Mahldauern mittels REM untersucht. Die entsprechenden Bilder in Abb. 4.18 sind entsprechend der Mahldauer zusammengestellt. Das Startmaterial (0 min) zeigt relativ große Partikel mit scharfen Kanten, nach 5 min Mahlung sind noch immer große Partikel vorhanden, allerdings sind die meisten scharfen Kanten abgerundet und die Zahl kleiner Partikel hat zugenommen. Dieser Trend hält bis an, bis nach ca. 20 - 30 min Mahldauer wieder größere Partikel auftauchen. Bei diesen handelt es sich um

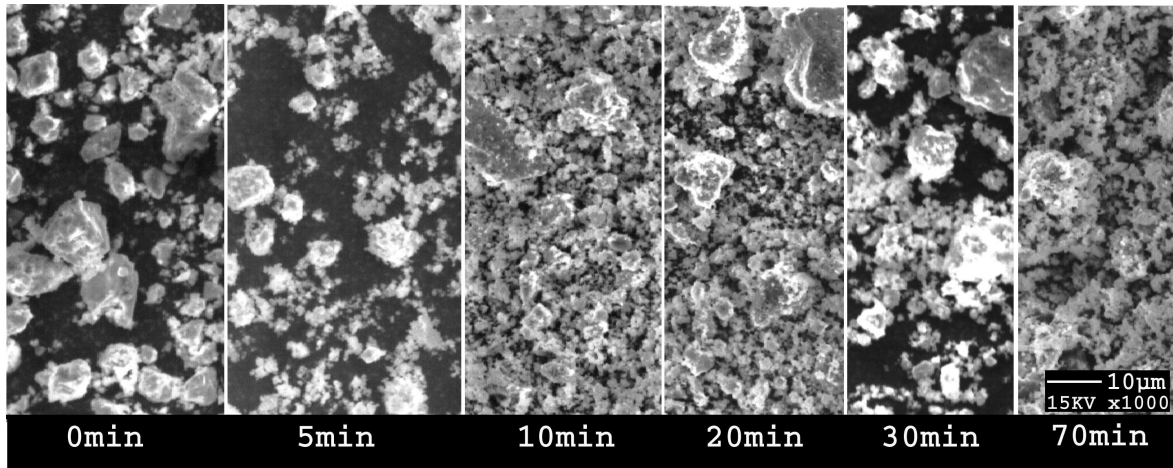


Abbildung 4.18: REM Aufnahmen von FeAl_2O_4 nach verschiedenen Mahldauern, deutlich ist die Bildung von Konglomeraten zuerkennen, die aus noch kleineren Partikeln aufgebaut sind.

Konglomerate aus vielen sehr kleinen Partikeln. Die kleinen Partikel werden während der Mahlung mit amorphen Anteilen zu Konglomeraten zusammengepresst und diese sind in ihrer Größe einem dynamischen Gleichgewicht ausgesetzt. Die sich ergebende Größenverteilung der Konglomerate wird wesentlich durch die Geometrie von Kugeln und Mahlbecher bestimmt. Nach 70 min Mahlung sind feinstrukturierte Konglomerate unterschiedlicher Größe zu sehen, auch die noch bei 20 min Mahldauer erkennbaren größeren Partikel sind zerkleinert worden.

Die starke mechanische Bearbeitung des Materials reduziert nicht nur die Partikelgröße, sondern senkt auch die thermodynamische Stabilität. Dies ist eine Folge der steigenden Zahl von Fehlstellen, wie z. B. Versetzungen und Grenzflächen. Pulver, die für eine gewisse Zeit gemahlen wurden bestehen aus kleinen Kristalliten im Nanometerbereich, die durch hoch-energetische Korngrenzen voneinander getrennt sind. Die Nanostrukturierung lässt sich gut durch die wohlbekannte Linienverbreitung bei diffraktometrischen Methoden, wie z. B. bei Röntgendiffraktogrammen beobachten.

Abb. 4.19 zeigt Röntgendiffraktogramme von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern in der Pulverisette 6 mit Wolframkarbid Mahlwerkzeug. Gut zu erkennen ist die zunehmende Linienverbreitung mit steigender Mahldauer. Dieses ist jedoch nicht der einzige Effekt der auftritt. Am auffälligsten ist der Reflex bei $\sim 45,5^\circ$, der ab 60 min Mahldauer an Intensität zunimmt und bereits bei 70 min Mahldauer der Hauptpeak im Diffraktogramm ist. Vergleicht man die Position mit Reflexen in der Powder Diffraction Database PDF, so kann der Peak bei $\sim 45,5^\circ$ Eisen (PDF 6-696) zugeordnet werden. Die grau unterlegten Bereiche zeigen die Hauptreflexe des Probenhalters an.

Die Interpretation der Mössbauerspektren von nicht aktiviertem FeAl_2O_4 bei Raumtemperatur ist ungleich schwieriger als bei 77 K, da die Quadrupolaufspaltungen von (A)- und [B]-Plätzen ähnliche Werte aufweisen (siehe Abb. 4.20). Ein anderes Problem ist die gerin-

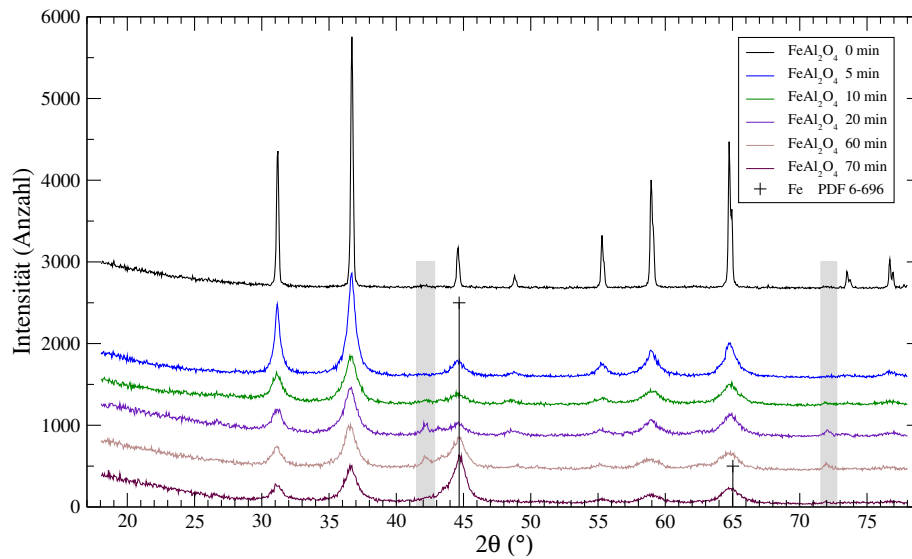


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramm von FeAl_2O_4 ($\lambda = \text{CuK}\alpha_{-1}$) nach 20 min Mahlung ist eine zusätzliche Phase zu erkennen. Die grau unterlegten Bereiche stehen für Reflexe des Probenhalters.

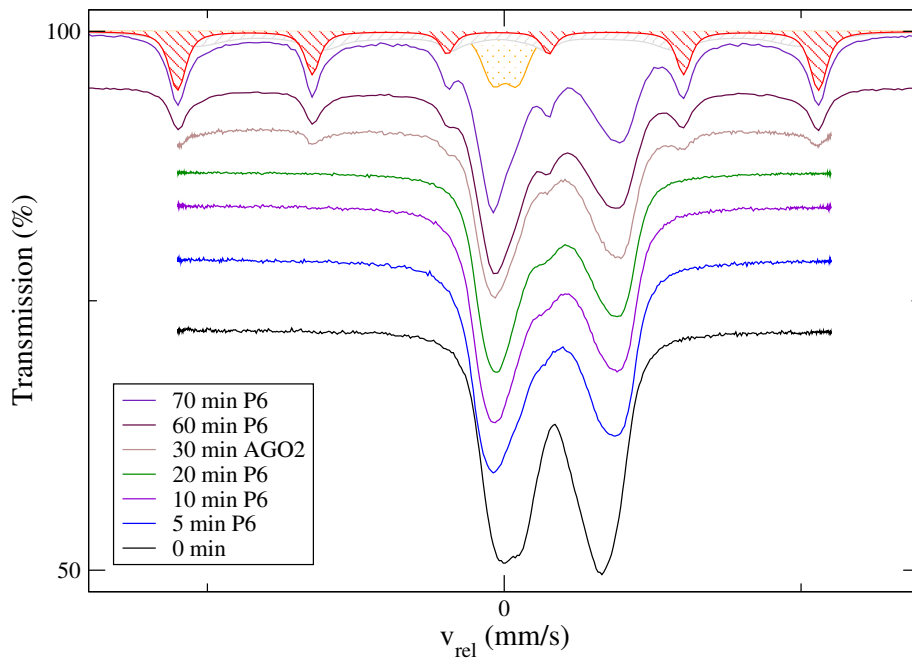


Abbildung 4.20: Mössbauerspektren bei Raumtemperatur von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern.

ge Struktur der gemessenen Mössbauerspektren, so dass das Fitprogramm leicht einzelne Subspektren überbewertet und damit die erhaltenen Parameter (siehe Anhang A Tabelle A.1 und A.2). Insbesondere die Intensitäten sollten nur als grobe Anhaltspunkte dienen, dennoch enthalten die Raumtemperatur-Spektren wertvolle Informationen

Betrachtet man die Spektren mit steigender Mahldauer (siehe Abb. 4.20), so erkennt man bereits nach 5 min eine starke Asymmetrie der Messkurve und das Auftauchen eines Peaks bei $\sim 0,7$ mm/s. Die Asymmetrie wächst stetig an, während der Peak ab 30 min Mahldauer durch ein rasch wachsendes Sextett langsam verdrängt wird. Die Fitparameter deuten nach 5 min auf einen Fe^{3+} -Anteil ($\sim 0,17$ mm/s) hin, der mit steigender Mahldauer anwächst, bis nach 30 min Mahldauer ein Sextett auftritt, dessen Isomerieverschiebung (~ 0 mm/s) und Hyperfeinfeld (~ 33 T) elementarem Eisen entsprechen. Dieser Anteil wächst mit fortschreitender Mahldauer rasch an (rot schraffierte Fläche in Abb. 4.20), wobei die nach innen verbreiterten Linien auf superparamagnetisches Verhalten (grau schraffierte Fläche in Abb. 4.20) hindeuten, welches bei wenigen Nanometer großen Eisen-Partikeln auftritt.

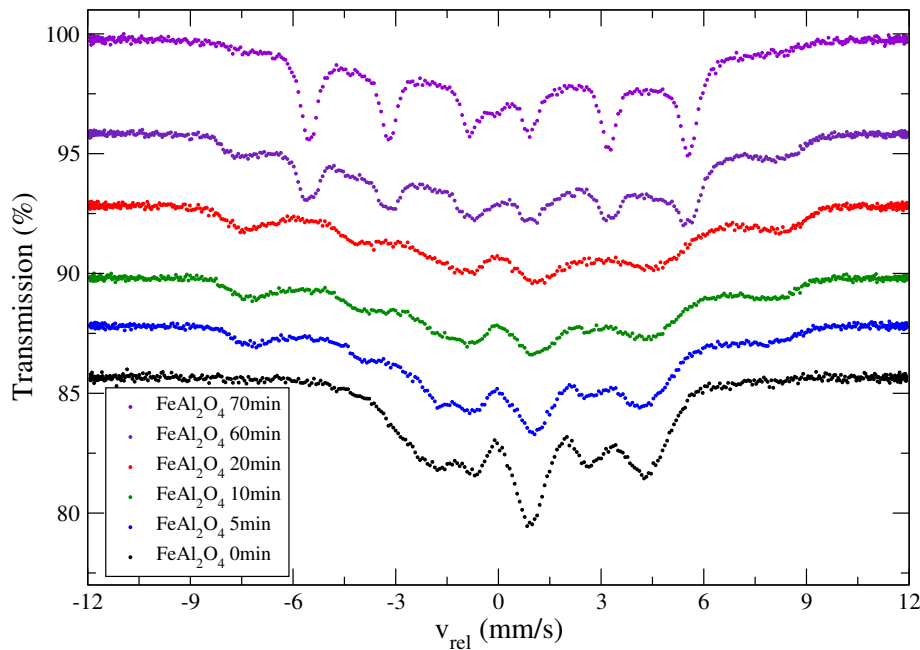


Abbildung 4.21: Mössbauerspektroskopie bei ~ 7 K von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern.

Mehr Informationen über die Eisenionen können im Prinzip aufgrund der sich ausbildenden magnetischen Wechselwirkungen aus Tieftemperaturmessungen gewonnen werden. Abb. 4.21 zeigt Mössbauerspektren von FeAl_2O_4 , die bei ~ 7 K gemessen wurden. Nach 5 min Mahldauer tauchen zwei neue Subspektren (Isomerieverschiebung $\sim 0,4$ mm/s bzw. $\sim 0,31$ mm/s) auf, die aufgrund der tiefen Temperatur ein Hyperfeinfeld von $\sim 49,5 \pm 0,25$ T, bzw. $\sim 45,5 \pm 0,25$ T zeigen. Dies sind typische Werte für Magnetit Fe_3O_4 [64] bzw. Magnetit $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [65, 66]. Mit dem Auftauchen von metallischem Eisen wird die Intensität der

beiden Fe^{3+} -Subspektren schnell geringer. Die stark verbreiterten Peaks der magnetisch aufgespaltenen Phasen deuten auf superparamagnetisches Verhalten hin und damit auf Kristallite im Nanometerbereich.

Eine weitere Möglichkeit zur Beobachtung magnetischer Veränderungen einer Probe stellen Magnetisierungsmessungen dar. Dabei wird allerdings nur die makroskopische Magnetisierung p_m einer Probe erfasst, nicht deren interne (lokale) Felder wie bei der Mössbauerspektroskopie. Ist das Gewicht m (und die Dichte ρ) der Probe bekannt, so kann die Magnetisierung pro Volumen V bzw. pro Gewichtseinheit bestimmt werden,

$$M_v = \frac{p_m}{V} \quad \text{bzw.} \quad (4.2)$$

$$M_s = \frac{p_m}{m} \quad . \quad (4.3)$$

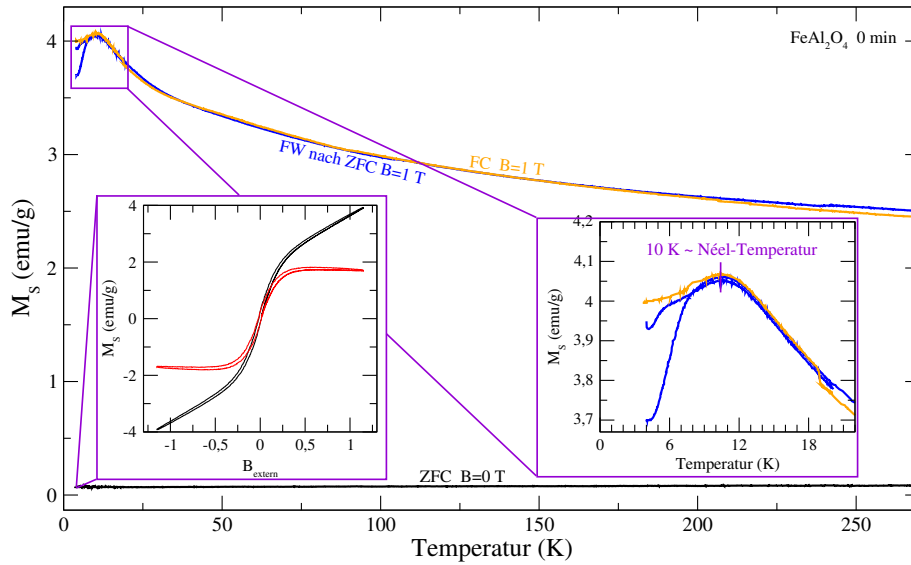


Abbildung 4.22: Magnetisierungsmessungen von FeAl_2O_4 zwischen Raumtemperatur und 4 K. Die schwarze Kurve stellt die Abkühlkurve ohne externes Feld dar, die blaue Kurve die Aufheizkurve nach ZFC bei $B = 1$ T und orange die Abkühlkurve mit externem Magnetfeld $B = 1$ T. Die Hysteresemessung bei 4 K wurde mit (schwarze Kurve) und ohne paramagnetischem Anteil (rote Kurve) dargestellt.

In Abb. 4.22 sind Messungen der Magnetisierung von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Temperaturen und ggf. externem Magnetfeld dargestellt[†]. Die untere schwarze Kurve steht für die

[†]ZFC = Zero Field Cooling, Abkühlen der Probe ohne externes Magnetfeld.

FW = Field Warming, Aufheizen der Probe bei externem Magnetfeld; hier immer $B = 1$ T.

FC = Field Cooling, Abkühlen der Probe bei externem Magnetfeld; hier immer $B = 1$ T.

Abkühlkurve ohne Feld, wobei bei 4 K eine Hystereseschleife bei Veränderung des externen Feldes bis 1,15 T vermessen wurde. Der Verlauf weist auf einen paramagnetischen und einen ferrimagnetischen Anteil (rote Hysteresekurve) in der Probe hin. Der ferrimagnetische Anteil ist vermutlich eine Folge der Verteilung von Fe^{2+} -Ionen auf (A) und [B]-Plätzen (Inversionsgrad > 0), die eine effektivere magnetische (A)-[B]-Koppelung ermöglicht und zur Ausbildung einer antiferrimagnetischen Struktur führt, wie es für Ferrite (Fe^{3+} -haltige Spinelle) bereits in der Literatur bekannt ist. Der ferrimagnetische Anteil (rote Hysteresekurve) ist allerdings nicht sehr ausgeprägt und ist bereits unterhalb von 0,5 T gesättigt.

Nach der Hysteresemessung wurde die Probe bei einem externen Feld von $B_{\text{extern}} = 1$ T bis auf 20 K aufgeheizt (die Néel-Temperatur der Probe liegt bei $11 \pm 0,5$ K) und wieder bis auf 4 K abgekühlt. Die steigende Magnetisierung der Probe beruht darauf, dass ungerichtet eingefrorene Spinanordnungen beim Auftauen im externen magnetischen Feld ausgerichtet werden und beim Wiederabkühlen zur Magnetisierung der Probe beitragen. Die resultierende Magnetisierung \vec{M} der Probe ist die vektorielle Summe der einzelnen Spins $\vec{p}_m = \sum \vec{m}_i$, daher tragen zufällig verteilte magnetische Spins nicht zum magnetischen Moment der Probe bei. Die sogenannte „Spin-Freezing“-Temperatur liegt bei 9 K, unterhalb dieser Temperatur ist das magnetische Verhalten der Probe nicht mehr reversibel, da je nach Temperatur unterschiedliche Spinausrichtungen in ihrer augenblicklichen Ausrichtung eingefroren werden. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Spingläser, wie es auch für nanostrukturierte Metallpulver bekannt ist.

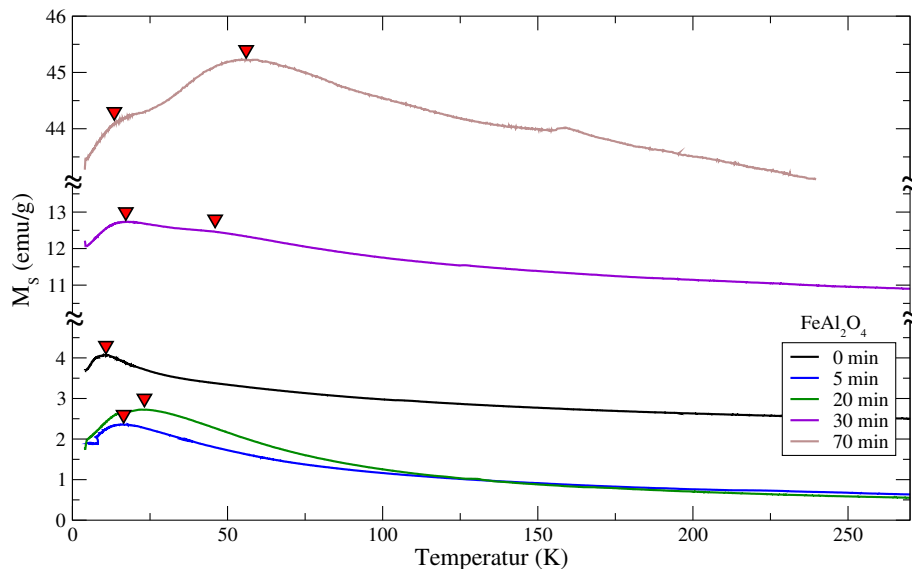


Abbildung 4.23: Magnetisierungsmessungen von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern, Aufwärmkurve nach ZFC bei $B = 1$ T. Bei einer Mahldauer von mehr als 30 min zeigt sich ein zweites Maximum. Die Dreiecke ∇ zeigen die Position des jeweiligem Maximums.

Magnetisierungsmessungen (Abb. A.1 - A.4) von FeAl_2O_4 nach verschiedenen Mahldauern zeigen eine Zunahme der Magnetisierung pro Gewicht (siehe Abb. 4.23), wie es durch die

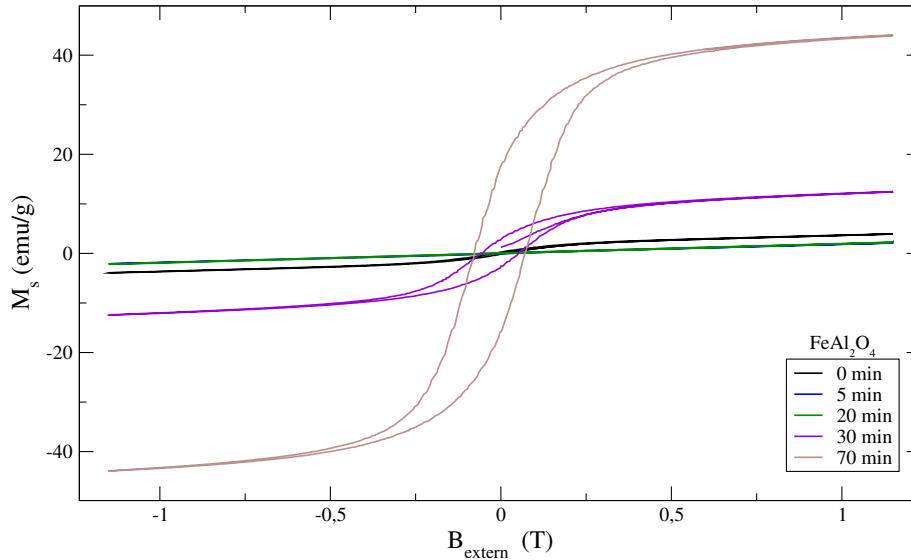


Abbildung 4.24: Hysteresemessungen bei $\sim 4,2$ K von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern nach ZFC.

Bildung der Fe^{3+} -haltigen Phase zu erwarten ist. Mit dem Auftauchen von metallischem Eisen steigt die Magnetisierung stark an und die Hysteresekurven (siehe Abb. 4.24) zeigen ab 30 min Mahldauer einen großen ferromagnetischen Anteil, der mit Zunahme der Mahldauer noch intensiver wird. Interessant ist das Verschwinden des bei 0 min sichtbaren ferro-/ferrimagnetischen Anteils der Hysteresekurve nach nur 5 min Mahlung (siehe Abb. 4.25).

Ein weiterer auffälliger Effekt ist Verschiebung des Maximums der Abkühlkurve bei externem Magnetfeld wie in Tabelle 4.9 dargestellt.

Nach 30 min Mahldauer ist eine zweite magnetische Phase zu erkennen, die sich durch ein breites zweites Maximum bei ca. 50 K in der Magnetisierungskurve bemerkbar macht (siehe Abb. 4.23). Der Differenz der Magnetisierung der Aufwärmkurven nach ZFC und der Abkühlkurven bei externem Magnetfeld (siehe Abbildungen A.1 - A.4) kann als ein Maß für

Mahldauer (min)	Maximum 1 (K)	Maximum 2 (K)
0	$\sim 10,8$	-
5	$\sim 16,5$	-
20	$\sim 23,2$	-
30	$\sim 17,2$	~ 46
70	$\sim 13,5$	~ 56

Tabelle 4.9: Maxima der Magnetisierung der Abkühlkurven bei externem magnetischen Feld ($B = 1$ T) für FeAl_2O_4 .

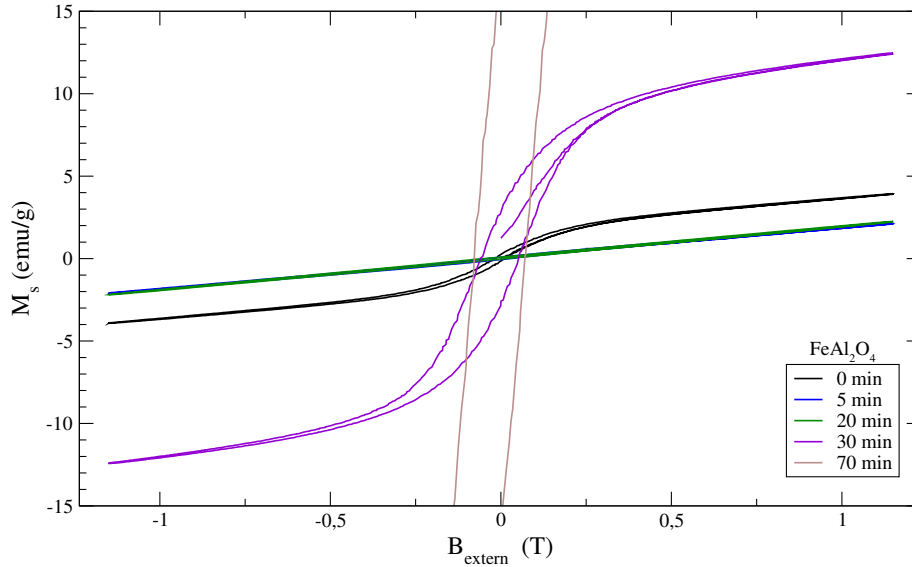


Abbildung 4.25: Details der Hysteresekurven bei $\sim 4,2$ K von FeAl_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern nach ZFC.

den Anteil der Spinverkipfung genommen werden.

Die in Tabelle 4.10 aufgetragenen Differenzen können nur als Anhaltspunkte dienen, zeigen aber bereits dass die Mahlung den Anteil der Spinverkipfung erhöht. Dieser Effekt wurde für Fe^{3+} -haltige Spinelle bereits oft in der Literatur beobachtet [69, 70, 71]. Diese Arbeiten deuten auf Oberflächen-Spinunordnung hin, als einen wichtigen Faktor im Relaxationsverhalten von magnetischen Oxidpartikeln. GOYA *et. al.* [69] haben einen großen Anteil von Spinverkipfung in mechanisch behandeltem CuFe_2O_4 beobachtet. Die Spinverkipfung führte zu einer Reduktion der Sättigungsmagnetisierung. Den gleichen Effekt haben KODAMA *et. al.* [70] bei mechanisch aktiviertem NiFe_2O_4 beobachtet und ein Modell der Spinverteilung in nanostrukturierten Ferritpartikeln vorgeschlagen. Dabei besitzt das Innere der Partikel ferrimagnetische Spinanordnung; dieses ist von einer spinglasartigen Ober-

Mahldauer (min)	ΔM_S (emu/g)
0	$\sim 0,3$
5	$\sim 0,7$
20	$\sim 1,2$
30	$\sim 1,1$
70	$\sim 1,7$

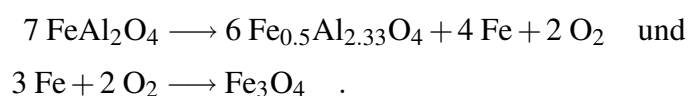
Tabelle 4.10: Differenz in der Magnetisierung zwischen der Abkühlkurven bei externen magnetischem Feld ($B = 1$ T) und der Aufwärmkurve nach ZFC bei ~ 5 K für FeAl_2O_4 .

flächenschicht umgeben. Zieht man im Fall von FeAl_2O_4 die ebenfalls Nanometer großen Partikel in Betracht, so könnten die hier beobachteten Spinverkipungen auf nicht parallele Spinstrukturen der oberflächennahen Atome zurückgeführt werden (mechanisch induzierte Oberflächen-Spinunordnung). Eine präzisere Aussage ist mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie aufgrund der starken Konkurrenz zwischen elektrischem Feldgradienten und magnetischem Hyperfeinfeld nicht möglich.

Zusammengefasst zeigt sich für das gemahlene FeAl_2O_4 folgendes Bild: bereits nach 5 min Mahlung zeigen sich große Veränderungen im Mössbauerspektrum durch das Auftreten einer Fe^{3+} -haltigen Phase, die bei 7 K ein magnetisches Hyperfeinfeld aufweist, jedoch nicht bei Raumtemperatur. Der Grund ist vermutlich im Superparamagnetismus bei geringen Partikelgrößen [72] begründet und tritt dann auf, wenn die thermische Energie in der gleichen Größenordnung wie die magnetische Anisotropieenergie liegt (siehe Kapitel 2.2.4). Die Magnetisierungsmessungen zeigen bis 30 min Mahldauer keinen Hinweis auf eine weitere magnetische Phase.

Ein Erklärung für die Beobachtung von Fe^{3+} -Ionen, ohne dass im Röntgendiffraktogramm eine neue Phase auftaucht, könnte durch die Bildung von Magnetit bzw. Maghemit erfolgen, da beide ebenfalls Spinellstruktur besitzen (Abb. 4.19). Ein weiterer Hinweis darauf sind die ähnlichen Hyperfeinfelder [64] bzw. [65, 66] die in den Tieftemperaturmössbauerspektren gefunden wurden. In den Magnetisierungsmessungen zeigt sich eine mit der Mahldauer erhöhte Ordnungstemperatur, die diese Vorstellung stützen könnte, wenn angenommen wird, dass die Partikel mit zunehmender Mahldauer an Größe zunehmen. In diesem Fall können die Kristallite ein makroskopisches Magnetfeld bei höheren Temperaturen aufrecht erhalten, da die magnetischen Anisotropieenergie eine volumenabhängige Größe ist (siehe Kapitel 2.1.1) und mit zunehmendem Volumen wächst.

Ab 30 min Mahldauer findet sich metallisches Eisen sowohl in den Mössbauerspektren als auch in den Röntgendiffraktogrammen. Die Magnetisierungsmessungen zeigen ebenfalls ab 30 min das Auftreten einer zweiten magnetischen Phase an, die bei 70 min Mahldauer den Verlauf der Magnetisierungskurve dominiert. Die strukturellen Veränderungen des Spinells lassen sich aufgrund der komplexen Wechselwirkungen in den Mössbauerspektren und aufgrund der größenbedingten Verbreiterung der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen nicht verfolgen. Bis auf das Auftreten von Eisen konnten keine zusätzlichen Reflexe im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden. Das Fehlen von weiteren Phasen bei der Bildung von metallischem Eisen könnte durch die Bildung eines Defektspinells $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{2,33}\text{O}_4$ erklärt werden, wie von WOODLAND und WOOD [73] beobachtet. Diese Phase entsteht normalerweise zwischen 900°C und 1100°C bei Sauerstoffpartialdrücken um $\log p_{\text{O}_2} \sim -16,5$ durch den Zerfall von FeAl_2O_4



Diese Zerfallsreaktion könnte das Ausbleiben von Al_2O_3 Reflexen im Röntgendiffraktogramm erklären, während es zur Bildung von Eisen kommt. Die Verwendung von WC als

Mahlwerkzeug stellt offenbar reduzierende Bedingungen für das Mahlgut dar und könnte die Triebkraft der mechanochemischen Reduktion darstellen. Der entscheidende Einfluss des Mahlwerkzeugs wurde bereits bei der mechanischen Aktivierung bzw. mechanochemischen Reduktion von MgFe_2O_4 und NiFe_2O_4 beobachtet [74, 75, 76].

Die Bildung von Magnetit Fe_3O_4 bzw. Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ könnte als Folgereaktion der Bildung des Defektspinells ablaufen, allerdings nimmt der Fe^{3+} -Anteil im Mössbauerspektrum mit dem Auftreten der Eisenphase nach 30 min Mahlung deutlich ab. Es ist folglich wahrscheinlicher, dass die Bildung des Eisenoxids direkt aus dem Spinells erfolgt und dass das Eisenoxid nach Erzeugung einer bestimmten Menge und bei einer ausreichend hohen Mahlenergie zu metallischem Eisen reduziert wird.

Fe_2GeO_4

Abb. 4.26 zeigt Röntgendiffraktogramme von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern in der Pulverisette 6 mit Wolframkarbid Mahlwerkzeug. Gut zu erkennen ist die zunehmende Linienverbreiterung mit steigender Mahldauer. Das ist auch die einzige Veränderung die im Röntgendiffraktogramm sichtbar ist. Die grau unterlegten Bereiche zeigen die Hauptreflexe des Probenhalters an. Interessant ist dabei die relativ geringe Linienverbreiterung, verglichen mit FeAl_2O_4 .

In Abb. 4.27 sind Mössbauerspektren bei Raumtemperatur für unterschiedliche Mahldauern dargestellt. Nach 30 min Mahlung zeigt ein Teil der Subspektren überraschender Weise wieder sehr kleine Linienbreiten, nachdem diese mit Beginn der Mahlung deutlich zugenommen haben (siehe Tabelle A.4). Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem Fall des bei

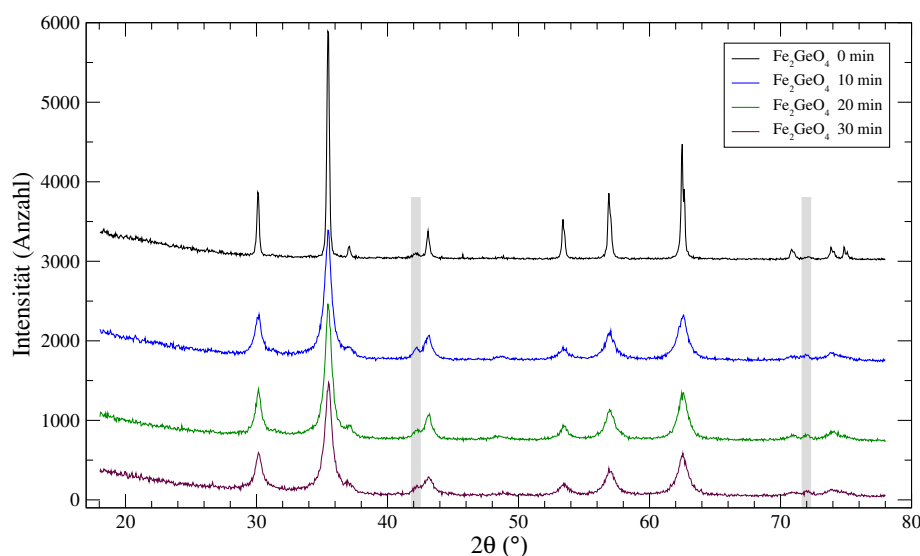


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramm ($\lambda = \text{CuK}\alpha_{-1}$) von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern. Grau hinterlegte Bereiche kennzeichnen Probenhalterreflexe.

FeAl_2O_4 beobachteten Verlaufs. Dort erfolgt eine stetige Zunahme der Linienbreite mit der Mahldauer. Üblicherweise steigt die Linienbreite bei Mahlung stetig an, sofern keine Reaktionen initiiert werden. Mit Beginn der Mahlung zeigt sich eine Fe^{3+} -haltige Komponente im Mössbauerspektrum die als Asymmetrie erkennbar ist. Der Anteil dieser Komponente steigt mit zunehmender Mahldauer an, aufgrund der recht ähnlichen Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen der Subspektren sind keine weitergehenden Aussagen möglich.

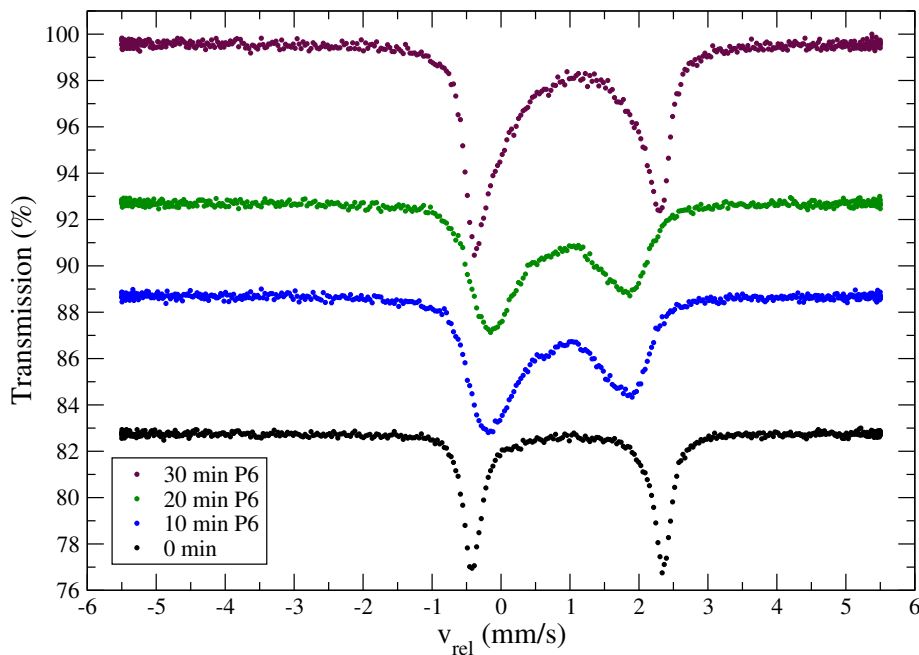


Abbildung 4.27: Mössbauerspektroskopie bei Raumtemperatur von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern. Die Fitparameter der Spektren befinden sich in Tabelle A.4.

In den Mössbauerspektren bei tiefen Temperaturen ($T = 2 \text{ K}$) (siehe Abb. 4.28) sind nach 10 min Mahldauer zwei neue Fe^{3+} -Subspektren sichtbar. Die Hyperfeinfelder (siehe Tabelle A.5) sind mit $\sim 50,5 \text{ T}$ bzw. $\sim 47 \text{ T}$ denen von Maghemit bzw. Magnetit recht ähnlich. Beide Subspektren weisen die gleiche chemische Verschiebung zueinander auf wie bei Magnetit [64]. Nach 30 min Mahldauer sind die Subspektren deutlich verbreitert und die Intensität des Spinellsubspektrums hat abgenommen, neue Subspektren treten jedoch nicht auf.

Um zusätzliche Informationen über die Platzverteilung der Eisenionen zu erhalten, wurden zwei Mössbauerspektren des Startmaterials und der 10 min gemahlten Probe bei jeweils $T = 2,6 \text{ K}$ vermessen. Zum besseren Vergleich einmal ohne externes Magnetfeld (siehe Abb. 4.29) und einmal bei einem externen Magnetfeld von $5,5 \text{ T}$ (siehe Abb. 4.30). Bei Fe^{3+} -Spinellen führt dieses Verfahren zur direkten Bestimmung der Intensitätsverhältnisse zwischen den Fe^{3+} -Ionen auf (A)- und [B]-Plätzen [72]. In diesem Fall kommt es aufgrund der relativ kleinen magnetischen Felder in Fe_2GeO_4 zu Komplikationen, die eine Bestimmung der Platzverhältnisse verhinderten. Es ist qualitativ im Vergleich zwischen Abb. 4.29

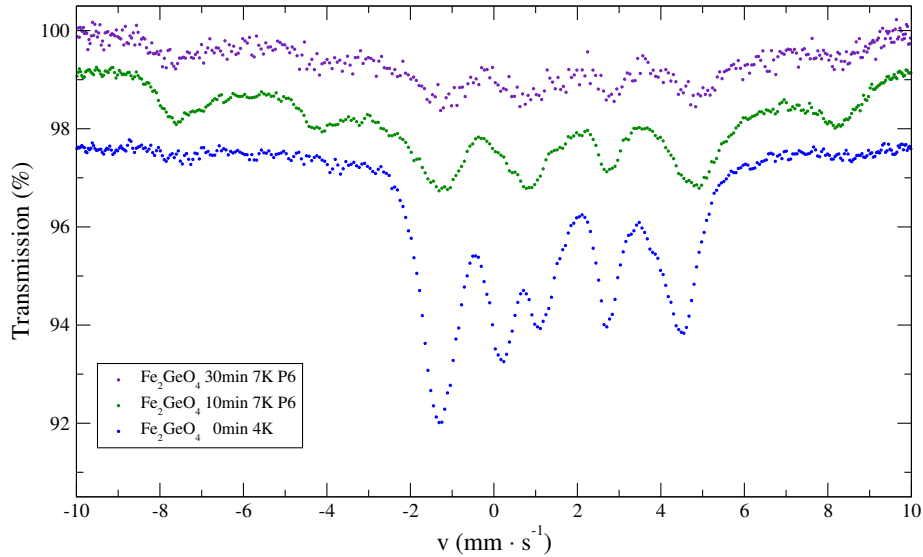


Abbildung 4.28: Mössbauerspektroskopie von Fe_2GeO_4 bei einer Temperatur von ~ 6 K bei verschiedenen Mahldauern.

und 4.30 festzustellen, dass die Linien des nichtaktivierten Fe_2GeO_4 aufspalten. Ein Literaturvergleich mit ähnlichen Spinellen, wie z. B. ZnFe_2O_4 zeigt, dass dieser lange Zeit als ein Normalspinell betrachtet wurde, dessen Mössbauerspektrum ohne externes Magnetfeld und unterhalb der Néel-Temperatur mit einem Subspektrum hervorragend beschrieben werden kann. Bei externem Feld spaltet das Mössbauerspektrum jedoch in zwei Subspektren auf. Dies lässt sich mit einem Inversionsgrad von $x \approx 0,06$ für ZnFe_2O_4 erklären [77, 78, 79, 80]. Analog könnte die Aufspaltung des Mössbauerspektrum von Fe_2GeO_4 bei externem magnetischen Feld ebenfalls auf einen geringfügig größeren Inversionsgrad als $x = 0$ zurückgeführt werden.

Im Fall des 10 min aktivierten Materials zeigt sich für die Linien des Fe_2GeO_4 kaum eine Veränderung. Im Fall der Fe^{3+} -Subspektren hingegen kann eine deutliche Verschiebung beobachtet werden, welche die Vermutung erhärtet, dass es sich bei der durch Mahlung entstandenen Fe^{3+} -haltigen Phase um Magnetit bzw. Maghemit handelt. Beide Eisenoxide besitzen ebenfalls Spinellstruktur und folglich (A)- und [B]-Plätze, deren Spektren, wie im Fall von MgFe_2O_4 von ŠEPELÁK *et al.* [72] gezeigt, bei externem Magnetfeld zueinander verschoben werden. In Abb. 4.30 sind die zwei Subspektren als farbige Flächen dargestellt, das braune Subspektrum steht für Eisen auf [B]-Plätzen und das rote Subspektrum steht für Eisen auf (A)-Plätzen. Aufgrund der geringen Partikelgröße ist eine sichere Unterscheidung zwischen beiden Eisenoxiden nicht möglich, da die magnetischen Hyperfeinfelder eine volumenabhängige Größe sind. Durch die mechanische Aktivierung werden unterschiedliche Partikelgrößen erzeugt, deren verschiedene Hyperfeinfelder im Mössbauerspektrum überlagert werden.

Die makroskopische Magnetisierung der nicht aktivierten Fe_2GeO_4 -Probe, ist in Abb. 4.31 bei verschiedenen Temperaturen und ggf. externem Magnetfeld dargestellt. Die untere

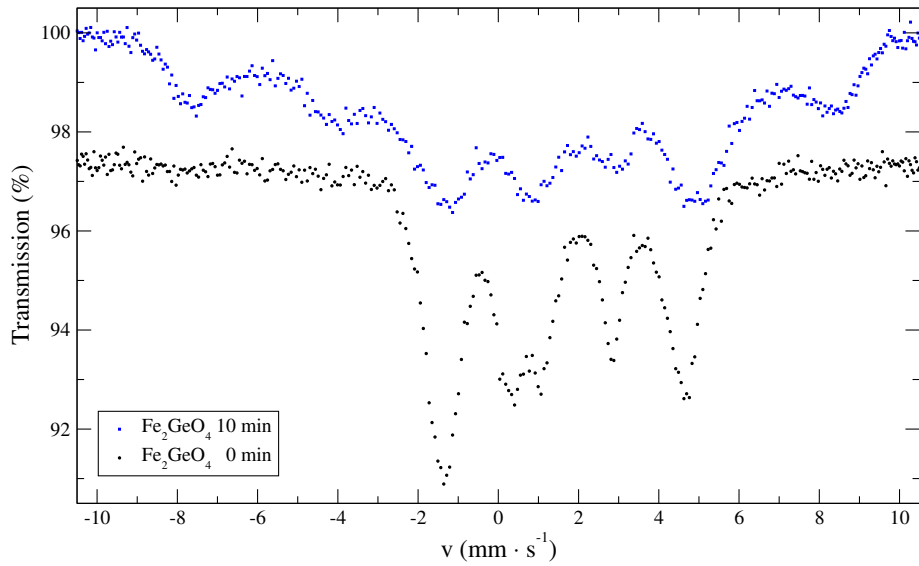


Abbildung 4.29: Vergleich zwischen dem Startmaterial und einer 10 min gemahlenen Fe_2GeO_4 -Probe mittels Mössbauerspektroskopie bei 2 K.

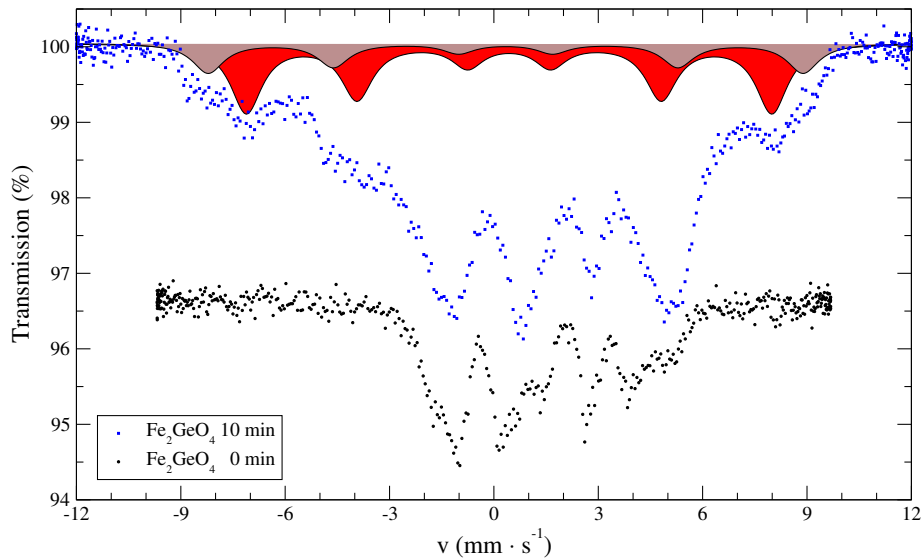


Abbildung 4.30: Vergleich zwischen dem Startmaterial und einer 10 min gemahlenen Fe_2GeO_4 -Probe mittels Mössbauerspektroskopie bei 2 K und externem Magnetfeld (5,5 T). Die farbig eingezeichneten Flächen stehen für die beiden Plätze der Eisenoxidphase.

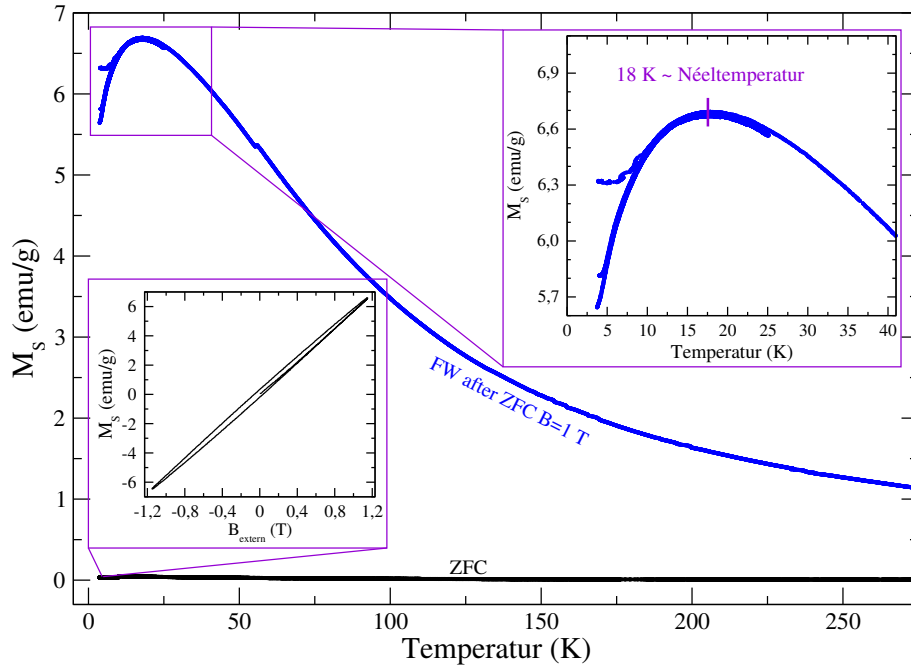


Abbildung 4.31: Magnetisierungsmessungen von Fe_2GeO_4 von Raumtemperatur bis 4 K. Die schwarze Kurve stellt die Abkühlkurve ohne externes Feld dar, die blaue Kurve die Aufwärmkurve nach ZFC bei $B = 1$ T.

schwarze Kurve zeigt die Abkühlkurve ohne externes Feld, bei 4 K wurde eine Hystereseschleife bei Veränderung des externen Feldes bis 1,15 T vermessen. Der Verlauf weist auf eine paramagnetische Probe hin, die einen kleinen Anteil irreversibler magnetische Zustände aufweist, die sich durch eine leichte Öffnung der Hystereseschleife beim Nulldurchgang zeigen. Die Remanenz beträgt $B_r = 0,34$ bzw. $B_r = -0,18$ emu/g und das Koerzitivfeld beträgt $H_c = 0,25 \cdot 10^{-3}$ T bzw. $H_c = -1,66 \cdot 10^{-3}$ T. Das ist ein überraschender Verlauf der Hysteresekurve, da die Messung deutlich unterhalb der Néeltemperatur von 11 K erfolgte und ein größerer magnetischer Effekt der [B]-[B]-Wechselwirkung zu erwarten war. Zur Klärung sind weiterführende Messungen notwendig. Anschließend wurde die Probe bei einem externen Feld von $B_{\text{extern}} = 1$ T bis auf 25 K aufgeheizt und wieder auf 4 K abgekühlt. Fe_2GeO_4 zeigt ebenfalls ein Spinglasverhalten, wie bereits bei FeAl_2O_4 beschrieben (siehe Abb. 4.31 rechts).

Bei paramagnetischen Kurvenverläufen, wie im Fall von Fe_2GeO_4 , kann das effektive magnetische Moment μ_{eff} einfach[†] nach dem CURIE-WEISS-Gesetz (siehe Gl. 2.35) bestimmt

[†]Die Messung liefert zum Teil Einheiten im GAUSS-System, die entsprechend umgerechnet werden müssen. Die magnetische Massenmagnetisierung M_s wird kalibrierungsbedingt in der Einheit emu/g ermittelt und kann durch folgende Umrechnung in das SI-System überführt werden:

$$1 \frac{\text{emu}}{\text{g}} \triangleq 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Tm}^3}{\text{kg}} \triangleq 1 \frac{\text{A} \cdot \text{m}^3}{\text{m} \cdot \text{kg}}$$

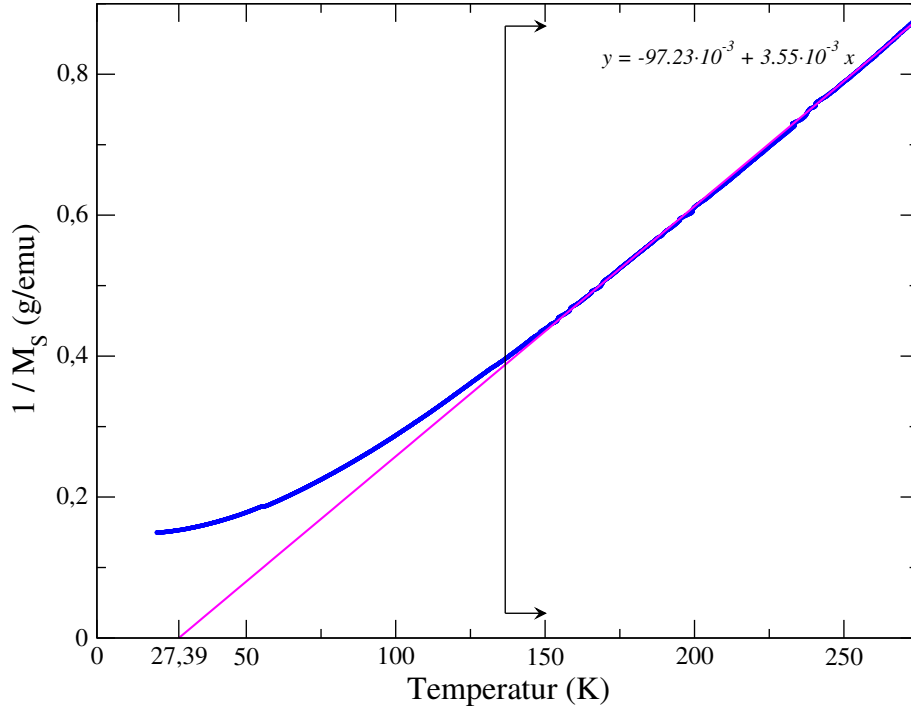


Abbildung 4.32: Bestimmung von μ_{eff} von Fe_2GeO_4 . Es wurde der lineare paramagnetische Anteil der inversen Aufwärmkurve bei externem Feld verwendet (ab 140 K) entsprechend dem CURIE-WEISS-Gesetz.

werden [45],

$$m \cdot H = \frac{1}{c} \cdot \frac{3k_B}{\mu_0 \cdot \mu_{eff}^2 \cdot N_A} \quad , \quad (4.4)$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{\mu_0 \cdot m \cdot H \cdot N_A \cdot M^{-1}}} \quad , \quad (4.5)$$

dabei stehen μ_0 für die Permeabilität des Vakuums, c für die Konzentration der magnetischen Ionen, N_A für die Avogadro'sche Konstante, M für die Molmasse einer Formeleinheit Fe_2GeO_4 (in diesem Fall als Konzentration verwendet), k_B für die Boltzmann-Konstante und m für die Steigung, die sich aus der linearen Regression in Abb. 4.32 ergibt. Setzt man die Steigung $m = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ g/emu} \cdot \text{K}$ in Gl. 4.5 ein, ergibt sich $\mu_{eff} = 6,853 \cdot 10^{-23} \text{ J/T}$. Die Anzahl n der Bohrschen Magnetonen μ_B pro Formeleinheit Fe_2GeO_4 beträgt danach $n = 7,39 \pm 0,025$, da in einer Formeleinheit zwei Fe^{2+} -Ionen enthalten sind, ergibt sich daraus ein Wert von $3,7 \mu_B$ pro Fe^{2+} -Ion. In der Literatur [81] werden experimentell bestimmte magnetische Momente für Fe^{3+} mit $5,9 \mu_B$ und für Fe^{2+} -Ionen $5,4 \mu_B$ angegeben, deutlich höhere Werte als die hier gefundenen. Es tragen folglich nur $\sim 63 \%$ der möglichen magnetischen Momente zur Magnetisierung der Probe bei.

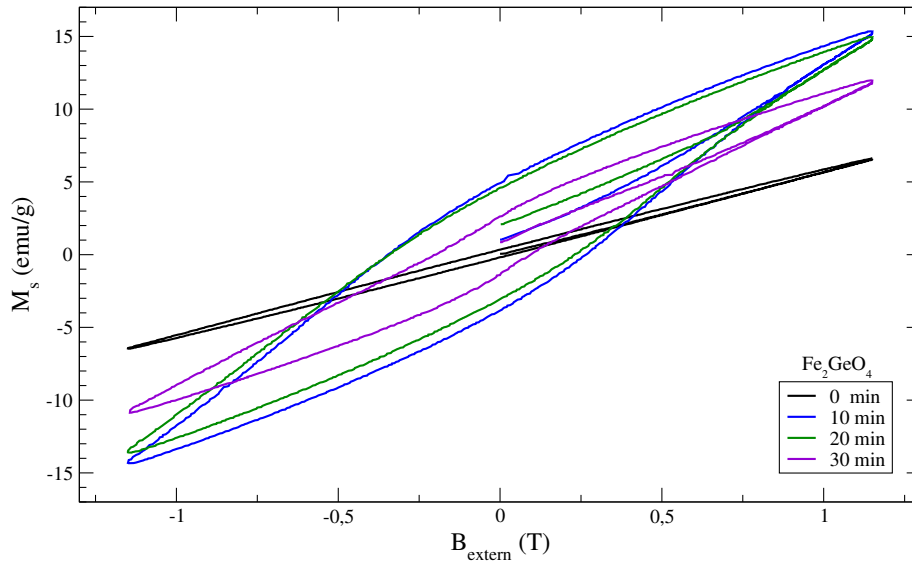


Abbildung 4.33: Hysteresemessungen bei $\sim 4,2$ K von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern nach ZFC.

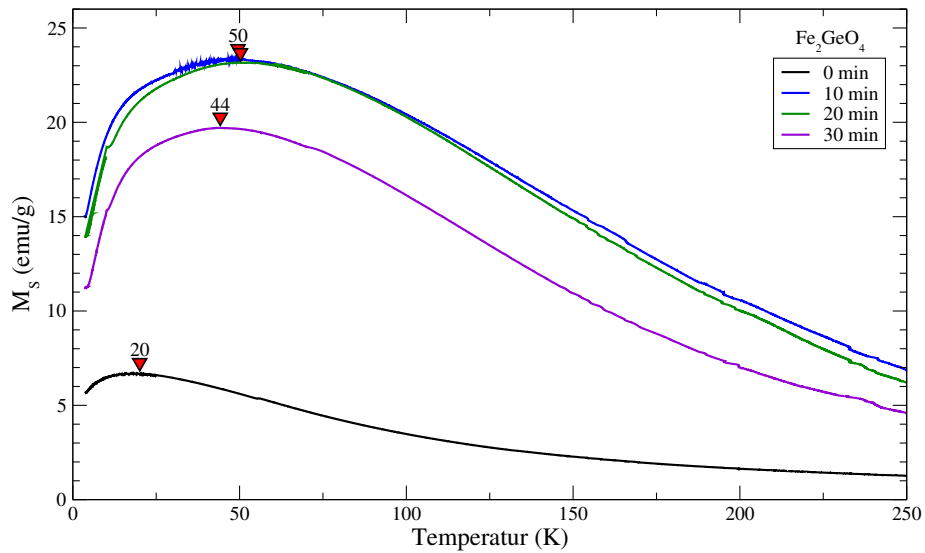


Abbildung 4.34: Magnetisierungsmessungen von Fe_2GeO_4 bei verschiedenen Mahldauern, gezeigt sind Aufwärmkurven nach ZFC bei $B = 1$ T. Die Dreiecke ∇ markieren die maximale Magnetisierung M_S .

Betrachtet man die Hysteresemessungen der mechanisch aktivierten Proben (siehe Abb. 4.33), so ist eine deutliche Steigerung des ferri-/ferromagnetischen Anteils zu erkennen. Die leichte Öffnung der Hysteresekurve beim nicht aktivierten Material wächst mit der Mahldauer stark an, wird jedoch nach 10 min Mahldauer wieder kleiner. Dieser Verlauf ist möglicherweise ein Hinweis auf einen größeren Inversionsgrad, da (A)-[B]-Wechselwirkungen deutlich stärkere magnetische Wechselwirkungen verursachen. In diesem Fall liegen zwei verschieden starke magnetische Untergitter vor, dessen resultierendes Magnetfeld deutlich stärker als beim Startmaterial sein sollte. Die stetige Abnahme des ferrimagnetischen Anteils kann eine Folge der Zerkleinerung der Partikel sein, die nun keine ausreichend großen magnetischen Untergitter mehr ausbilden können und deren resultierende Magnetisierung folglich abnimmt. Hier könnte die Erklärung auf einer Zunahme der Oberflächen-Spinunordnung der immer kleiner werdenden Partikel beruhen, wie sie schon in der Diskussion des mechanisch aktivierten FeAl_2O_4 erwähnt wurde [70].

Der Verlauf der Aufwärmkurven nach ZFC (siehe Abb. 4.34) zeigt keine zusätzliche magnetische Phase oder einen magnetischen Phasenübergang. Deutlich zu erkennen ist hier wie bereits bei den Hysteresekurven eine starke Zunahme der Magnetisierung, die mit fortschreitender Mahldauer wieder abnimmt. Die Maxima der Magnetisierungskurven verhalten sich dazu völlig analog.

Im Gegensatz zu FeAl_2O_4 kommt es bei Fe_2GeO_4 zu keinen Eisenausscheidungen aufgrund der mechanischen Aktivierung, allerdings findet sich ebenfalls Fe^{3+} -Ionen im Mössbauerspektrum. Dies zeigt, dass Fe_2GeO_4 bei mechanischer Einwirkung stabiler ist als FeAl_2O_4 , längere Mahlzeiten würden vermutlich ebenfalls zur Bildung von Eisen führen. Die beobachteten magnetischen Effekte könnten ihren Ursprung in einer mechanisch induzierten Inversionsgradänderung haben. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die mechanische Aktivierung einen Teil des Materials disproportioniert oder oxidiert und dabei Fe_3O_4 bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ausgeschieden werden. Die Mössbauermessungen bei externem Feld und tiefen Temperaturen deuten allerdings verstärkt auf $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, da die beiden Subspektren recht symmetrisch zueinander sind und die Differenz der Hyperfeinfelder ohne das externe Magnetfeld von 5,5 T sehr gut mit der Differenz von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übereinstimmt [67].

FeV_2O_4

Abb. 4.35 zeigt Röntgendiffraktogramme von FeV_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern in der Pulverisette 6 mit Wolframkarbid Mahlwerkzeug. Gut zu erkennen ist die stark zunehmende Linienverbreiterung mit steigender Mahldauer, verglichen mit Fe_2GeO_4 oder FeAl_2O_4 . Die grau unterlegten Bereiche zeigen die Hauptreflexe des Probenhalters an. Deutlich erkennbar ist der hohe Amorphisierungsgrad des Materials nach 30 min Mahlung und einige neue Reflexe, wobei die beiden intensivsten Peaks eine Flanke am Hauptpeak von FeV_2O_4 bei $2\Theta = 35,7^\circ$ und ein sehr breiter Peak bei $2\Theta \sim 64^\circ$ sind. Aufgrund der großen Linienbreiten ist eine Bestimmung nicht eindeutig, es lassen sich jedoch mindestens zwei Eisenoxidphasen zuordnen, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF 33-664) und Fe_3O_4 (PDF 19-629) bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF 25-1402), die beide Spinellstruktur besitzen.

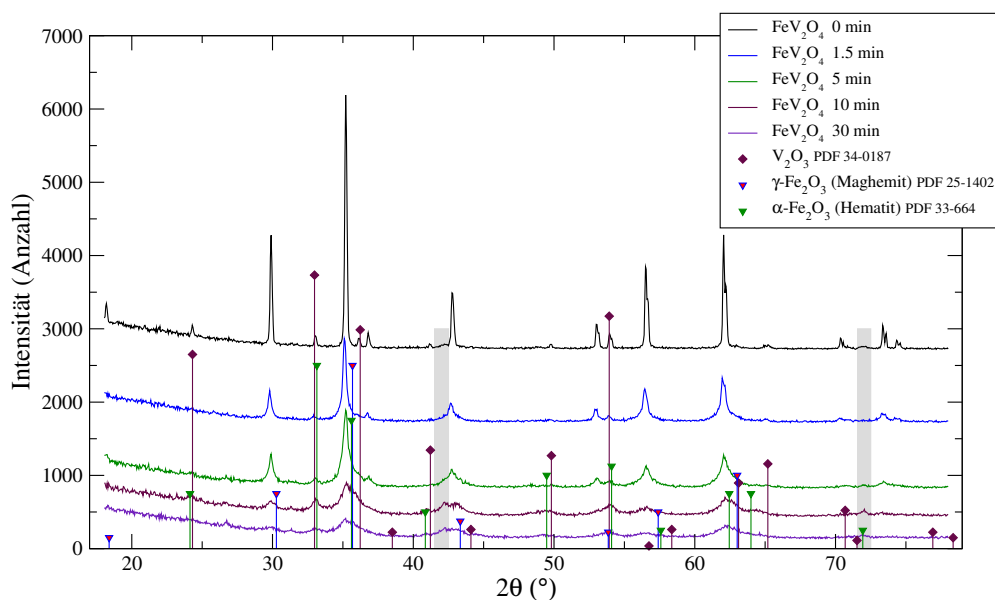


Abbildung 4.35: Röntgendiffraktogramm von FeV_2O_4 ($\lambda = \text{CuK}\alpha$) bei Raumtemperatur und verschiedener Mahldauer. Die grauen Flächen stehen für die Haltereflexe.

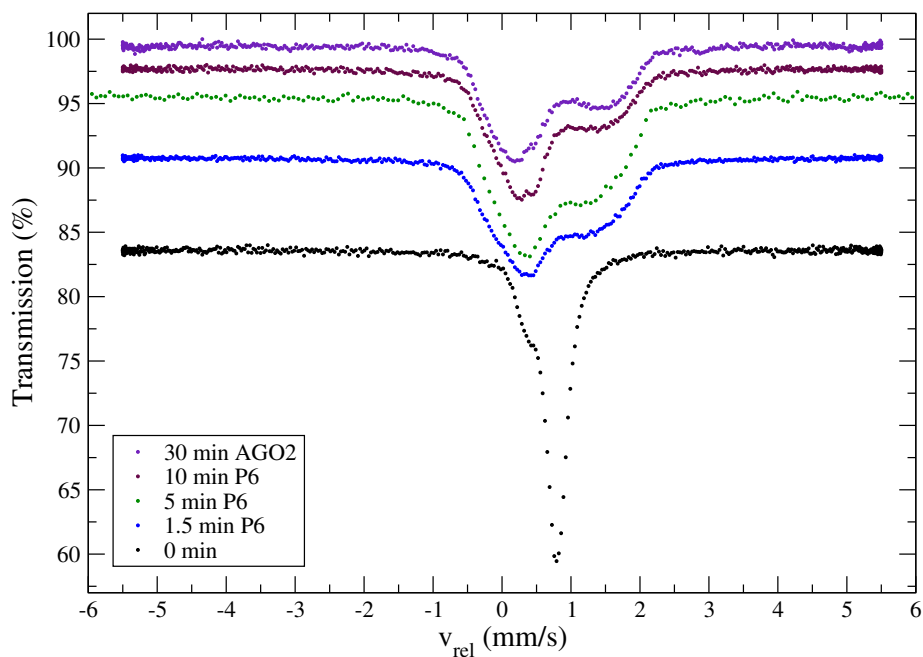


Abbildung 4.36: Mössbauerspektroskopie bei Raumtemperatur von FeV_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern. Die Fitparameter der Spektren befinden sich in Tabelle A.8.

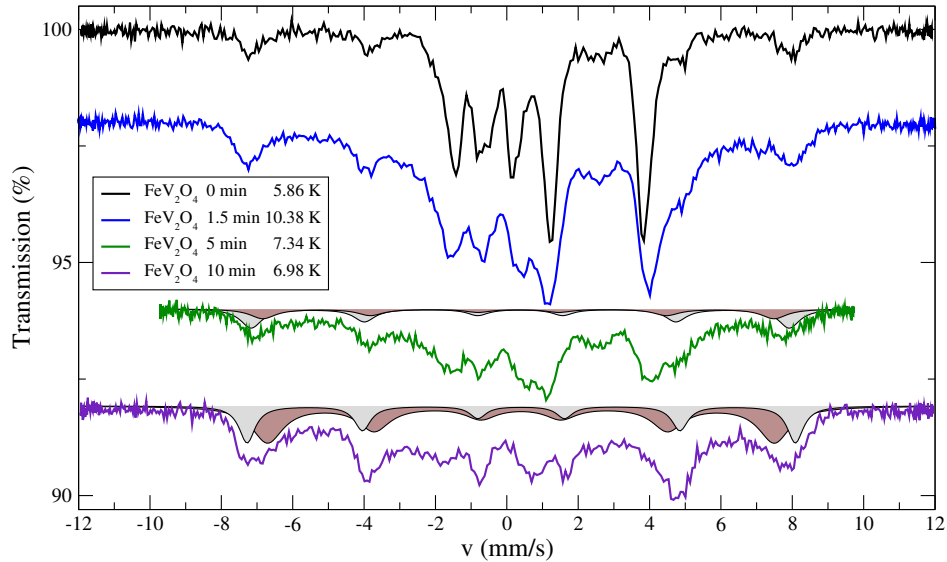


Abbildung 4.37: Mössbauerspektren von FeV_2O_4 bei ~ 7 K für verschiedene Mahldauern. Die Fitparameter der Spektren befinden sich im Anhang A in Tabelle A.9.

Die in Abb. 4.36 dargestellten Mössbauerspektren bei Raumtemperatur zeigen eine sehr starke Zeitabhängigkeit der Spektren. Nach nur 90 Sekunden Mahldauer ist das für FeV_2O_4 typische Singulett fast vollständig verschwunden und durch ein breites Dublett ersetzt worden. Wie bereits von den vorhergehenden Fe^{2+} -haltigen Spinellen bekannt, zeigt sich ein intensiver Fe^{3+} -Anteil. Dieser nimmt mit zunehmender Mahldauer an Intensität zu, ebenso wie die Struktur des Dubletts deutlicher hervortritt.

In den Mössbauerspektren bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 4.37) ist nach 90 Sekunden Mahlung, wie nach den Messungen bei Raumtemperatur zu erwarten, eine deutliche Vergrößerung der Fe^{3+} -Sextetts zu erkennen, sowie eine Verbreiterung der FeV_2O_4 -Spinelllinien. Nach 5 min Mahlung sind nur noch Reste des FeV_2O_4 -Spinells zu erkennen, während die Intensität der Fe^{3+} -Subspektren weiter angewachsen ist. Nach 10 min Mahldauer ist das zweite Fe^{3+} -Subspektrum mit einem Hyperfeinfeld von ~ 44 T deutlich in der Intensität gewachsen. Die Hyperfeinfelder von $\sim 47,6$ T bzw. ~ 44 T (siehe Tabelle A.9) deuten wie bei FeAl_2O_4 und Fe_2GeO_4 auf Magnetit bzw. Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hin, wobei hier Maghemit aufgrund der Hyperfeinfelder wahrscheinlicher ist. Wie bei den vorher beschriebenen Spinellen verhindern die großen Linienbreiten auch hier eine eindeutige Unterscheidung.

Abb. 4.38 zeigt die Magnetisierungsmessungen an FeV_2O_4 . Die untere schwarze Kurve steht für die Abkühlkurve ohne Feld, bei 4 K wurde eine Hystereseschleife bei Veränderung des externen Feldes bis 1,15 T vermessen. Die Remanenz beträgt $B_r = 25,5$ emu/g bzw. $B_r = -17$ emu/g und das Koerzitivfeld beträgt $H_c = 0,62$ T bzw. $H_c = -0,86$ T. Die starke Öffnung der Hysteresekurve deutet auf hartmagnetisches Verhalten hin, wobei keine Unterscheidung hinsichtlich Magnetit oder Maghemit getroffen werden kann. Gut zu erkennen ist der Beginn der magnetischen Ordnung bei $T=105$ K. Der zweite magnetische Über-

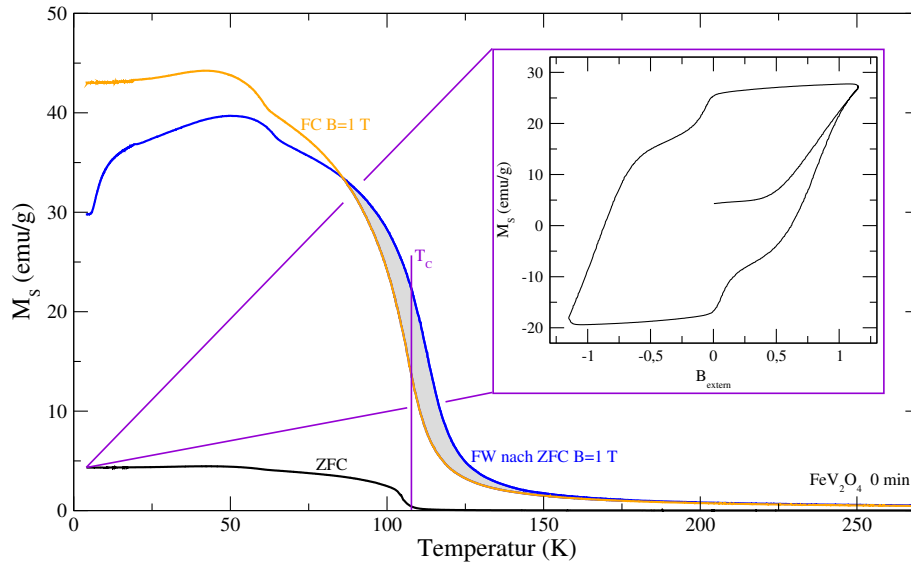


Abbildung 4.38: Magnetisierungsmessungen an FeV_2O_4 von Raumtemperatur bis 4 K. Die schwarze Kurve stellt die Abkühlkurve ohne externes Feld dar, die blaue Kurve die Aufheizkurve bei $B=1$ T.

gang bei ca. 63 K kann mehrere Gründe haben, z. B. eine zweite Phase oder eine bimodale Partikelgrößenverteilung [82]. Bei einer bimodalen Größenverteilung ist die Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen nicht gaussförmig, sondern weist z. B. einen Doppelpack in der Häufigkeit auf. Da die magnetische Anisotropieenergie eine volumenabhängige Größe ist, zeigt sich bei jedem Maximum der Größenverteilung eine verstärkte Zunahme der Magnetisierung aufgrund der Tatsache dass sich kleine Teilchen erst bei geringeren Temperaturen magnetisch ordnen. Anhand der Magnetisierungsmessungen lässt sich nicht zwischen beiden Fällen unterscheiden. Interessant ist zusätzlich die Hysterese zwischen der Aufwärmkurve nach ZFC und der Abkühlkurve bei externem Magnetfeld ($B = 1$ T). Dabei bleibt die magnetische Ordnung beim Aufwärmen nach ZFC bei höheren Temperaturen erhalten als beim Abkühlen im magnetischen Feld. Die Unterkühlung der magnetischen Ordnung wurde ebenfalls bei anderen Materialien beobachtet. FeV_2O_4 zeigt ebenfalls ein spinglasartiges Verhalten ab 86 K, wie bereits bei FeAl_2O_4 beschrieben.

Magnetisierungsmessungen (Abb. A.8 und A.9) an FeV_2O_4 nach verschiedenen Mahldauern zeigen eine drastische Abnahme der Magnetisierung (siehe Abb. 4.39). Die abrupte Steigerungsänderung bei ~ 65 K ist nach 10 min Mahlung fast vollständig verschwunden, während das Maximum der Magnetisierungskurve bei ~ 97 K liegt. Bei längeren Mahldauern verschiebt sich dieses Maximum wieder zu kleineren Temperaturen, gleichzeitig steigt die Magnetisierung auch bei höheren Temperaturen an, ein Effekt der auch schon bei FeAl_2O_4 und Fe_2GeO_4 beobachtet werden konnte. Bei FeAl_2O_4 und bei Fe_2GeO_4 ging diese erhöhte Magnetisierung mit der Bildung einer neuen magnetischen Phase einher, deren Néel- bzw. Curietemperatur deutlich oberhalb von Raumtemperatur lag. Die Hysteresekurven (siehe Abb. 4.40) nach ZFC bei $\sim 4,2$ K zeigen ebenfalls einen ferri-/ferromagnetischen Anteil

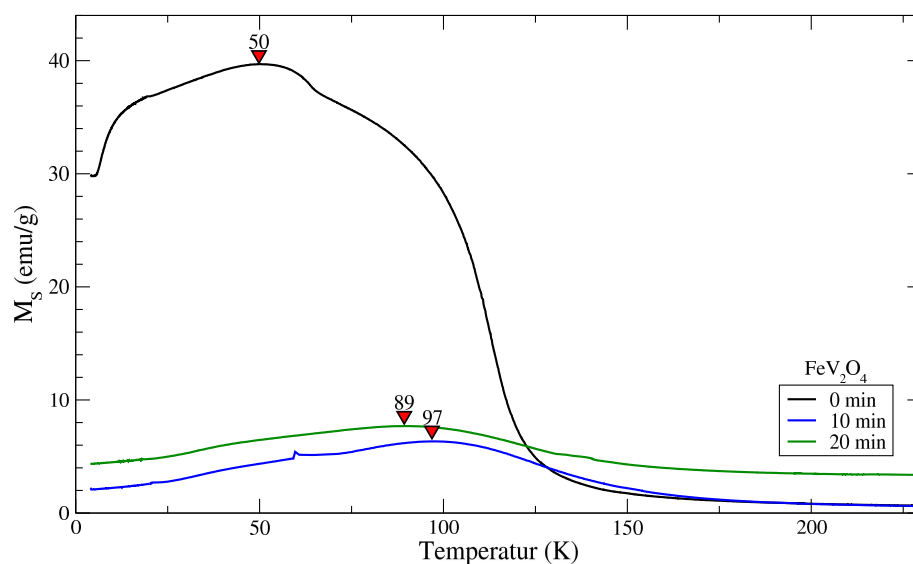


Abbildung 4.39: Magnetisierungsmessungen an FeV_2O_4 bei verschiedenen Mahldauern, gezeigt sind Aufwärmkurven nach ZFC bei $B = 1$ T.

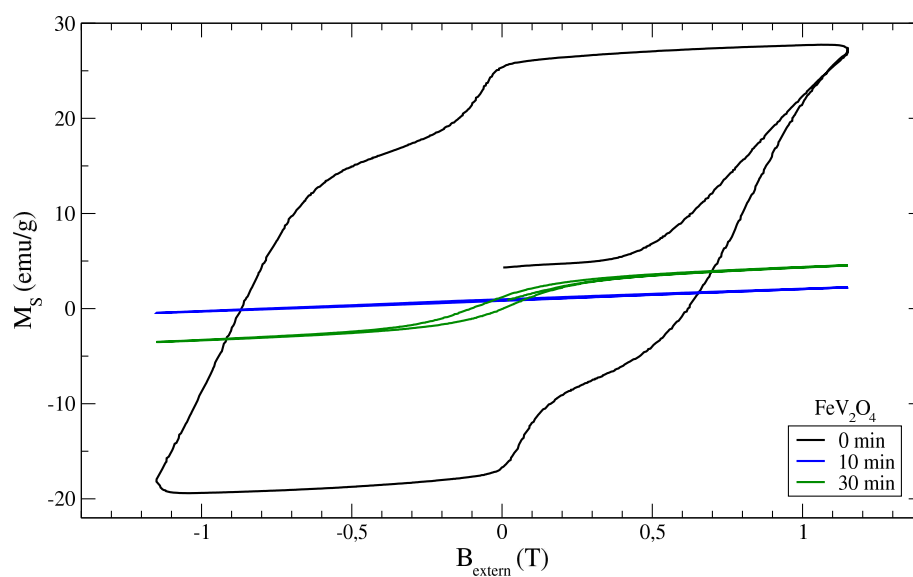


Abbildung 4.40: Hysteresemessungen an FeV_2O_4 bei $\sim 4,2$ K für verschiedene Mahldauern nach ZFC.

nach 30 min Mahldauer, nachdem der hartmagnetische Anteil des Startmaterials nach 10 min Mahlung völlig zerstört wurde.

Zusammengefaßt zeigt FeV_2O_4 analog zu den beiden vorher beschriebenen Spinellen mit Beginn der Mahlung einen wachsenden Fe^{3+} -Anteil im Mössbauerspektrum. Vergleicht man die Hyperfeinfelder der gemahlenen FeV_2O_4 -Proben bei tiefen Temperaturen mit denen der beiden anderen Spinelle, so zeigt sich, dass hier ein Unterschied zu finden ist. Im Fall von FeV_2O_4 sind die Hyperfeinfelder kleiner als bei FeAl_2O_4 und Fe_2GeO_4 , so dass es sich in diesem Fall um $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit) handeln könnte. Maghemit wird normalerweise durch die Verwitterung oder die Oxidation von Fe^{2+} -haltigen Spinellen bei geringen Temperaturen gebildet, in der Natur meistens aus Magnetit. Eine Unterscheidung von Magnetit und Maghemit im Röntgendiffraktogramm und mittels Mössbauerspektroskopie ist aufgrund der großen Linienbreiten nicht möglich, zumal beide Spinellstruktur besitzen.

Betrachtet man den Einfluss der mechanischen Aktivierung von WC Mahlwerkzeugen auf Fe^{2+} -haltige Spinelle, so zeigen sich interessante Parallelen zwischen den Resultaten der vorliegenden drei Vertreter FeAl_2O_4 , Fe_2GeO_4 und FeV_2O_4 . Bereits nach sehr kurzer Mahldauer, im Falle von FeV_2O_4 nach nur 90 Sekunden, kommt es zur Bildung einer (oder eventuell mehrerer) Fe^{3+} -haltiger Phasen. Diese Phasen scheinen bevorzugt in einer Spinellstruktur zu entstehen (Magnetit, bzw. Maghemit) und nach längeren Mahldauern kann eine teilweise Bildung von metallischem Eisen beobachtet werden, wie bei den Mahlungen von FeAl_2O_4 . Wie zu erwarten, zeigen die Materialien unterschiedliche Stabilitäten während der Mahlung, FeV_2O_4 ist bereits nach 30 min Mahldauer weitgehend amorphisiert, während Fe_2GeO_4 noch gut sichtbare Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt. Die bei der Mahlung abnehmende Partikelgröße und der damit vergrößerte Anteil der oberflächennahen Atome führt zu einer Zunahme der Spinunordnung, wie am Beispiel des FeAl_2O_4 gezeigt. Um den Einfluss des Mahlwerkzeugs besser zu verstehen, sind noch weitergehende Untersuchungen nötig. Die bei der Bestimmung der Phasen noch vorhandenen Unsicherheiten sollten durch weitergehende Messungen ausgeräumt werden.

Kapitel 5

Untersuchung ^{119}Sn -haltiger Gläser

5.1 Einführung

Die Mössbauer-Untersuchungen an zinnhaltigen Gläsern zielen darauf ab, die Funktion der Sn-Ionen im Glas aufzuklären. Zinn kommt in der Glasherstellung vor allem in drei Bereichen vor:

- als Bestandteil der Glasmischung
- als Oberflächenbeschichtung zur Einstellung optischer Eigenschaften und als Zwischenschicht für weitere Beschichtung
- als Störbestandteil durch Diffusion auf einer Glasseite während des Floatglasprozesses

Die Funktion der Sn-Ionen im Glas wird bereits seit längerem diskutiert. Eine wichtige Fragestellung ist die Funktion der drei unterschiedlich geladenen Sn-Spezies (0, +2, +4). Jede Spezies zeigt ein deutlich unterschiedliches Verhalten in der Glasmatrix. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich die Sn-Ionen (+2, +4) in verschiedenen Silikatgläsern untersucht, die den beim Floatglasverfahren verwendeten Gläsern stark ähneln. Hinsichtlich ihrer Funktion im Glas werden Ionen in zwei Gruppen unterteilt, die Netzbildner und die Netzwerkmodifizierer, wobei diese Einteilung nicht in jedem Fall exakt ist. Ein Beispiel hierfür stellt Aluminium dar, welches in kleinen Konzentrationen als Netzbildner wirkt, aber bei höheren Konzentrationen als Netzwerkmodifizierer.

Die Mössbauerspektroskopie bietet als Vorteil gegenüber anderen Methoden die Möglichkeit, alle Mössbauer-Ionen im festen Glas zu untersuchen und gleichzeitig Information über deren Ladungszustand und Koordination zu erhalten. Ein Mössbauerspektrum stellt eine Überlagerung aller Signale mössbaueraktiver Kerne dar, d. h. eine Summe über alle Umgebungen in der die Kerne in dem untersuchten Material vorkommen. Diese Eigenschaft macht die Mössbauerspektroskopie besonders wertvoll bei der Untersuchung nanokristalliner und amorpher Materialien, da bei diesen auch die intrinsischen statistischen Abweichungen von

der idealen Umgebung erfasst werden. Durch temperaturabhängige Mössbauermessungen werden ausserdem die Bindungsstärken der einzelnen Ionen zugänglich, ebenso können daraus die Teilchenzahlverhältnisse der Sn^{2+} zu den Sn^{4+} -Ionen ermittelt werden.

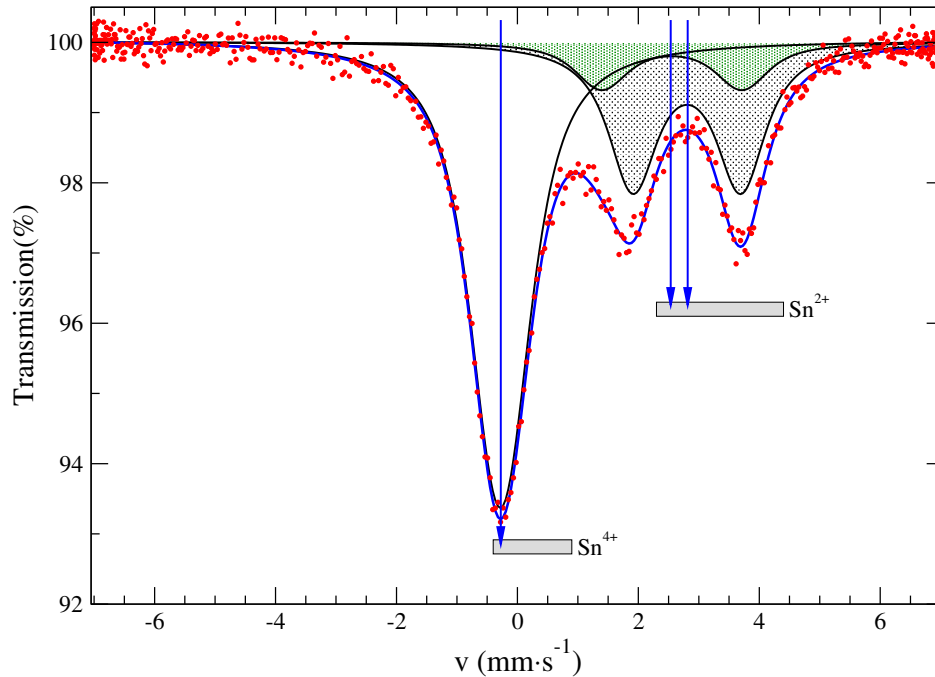


Abbildung 5.1: Übersicht der Isomerieverschiebungsbereiche (als Balken gekennzeichnet) für Sn^{2+} (schraffierte Bereiche) und Sn^{4+} , dabei zeigen die blauen Pfeile den Schwerpunkt des jeweiligen Subspektrums. Das Mössbauerspektrum wurde von einem Natrium-Silikatglas mit der Zusammensetzung $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ gemessen.

Ein typisches ^{119}Sn -Mössbauerspektrum eines Sn-haltigen Silikatglases mit Sn^{2+} und Sn^{4+} -Ionen ist in Abb. 5.1 dargestellt. Das gemessene Spektrum ist in Rot dargestellt, dabei ist gut das statistische Rauschen an den Rändern des Spektrums zu erkennen. Zur Auswertung der Spektren werden die gemessenen Spektren durch eine Summe theoretischer Funktionen „angepasst“.

Dabei liegen normalerweise Funktionen mit Lorenzprofil zu Grunde, die je nach verwendetem Fitmodell als Singulett (siehe Abb. 5.1 bei ca. $-0,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), Dublett (siehe Abb. 5.1 bei ca. $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) oder als Sextett (siehe Abb. 2.16 (a)) verwendet werden. Ein gemessenes Spektrum kann nicht immer durch ein einzelnes Subspektrum[†] beschrieben werden. Existieren mehrere Koordinationen für die Ionen, muss für jede Koordination ein eigenes Linienprofil zur Beschreibung eingefügt werden. Verschiedene Valenzen geben zu verschiedenen chemische Verschiebung Anlass und lassen sich daher leicht unterscheiden (siehe die blauen Pfeile

[†]Ein Subspektrum repräsentiert im Spektrum eine Ionensorte einer Valenz auf einem kristallographischen Platz.

in Abb. 5.1, die je nach Position des Pfeiles innerhalb eines Isomerieverschiebungsbereiches die Unterscheidung in Sn^{2+} und Sn^{4+} ermöglichen).

In amorphen Substanzen existieren keine kristallographisch perfekten Umgebungen, vielmehr weisen die einzelnen Plätze im Material statistisch verteilt, leicht veränderte Koordinationen auf. Die Bindungswinkel und -längen können leicht variieren und erzeugen so eine Verteilung von chemischen Verschiebungen und Quadrupolaufspaltungen für eine bestimmte Koordination. Diese Verteilungen können bei der Auswertung von Mössbauerspektren berücksichtigt werden, indem keine reinen Lorentzprofile verwendet werden. Stattdessen können Voigtprofile genutzt werden, die eine Faltung zwischen einem Lorentzprofil und einer Gaussverteilung darstellen. Mit einem Voigtprofil kann die statistische Verteilung der Parameter in der Auswertung berücksichtigt [83, 84, 85, 86] werden, die sich im Spektrum in verbreiterten Peaks und leicht veränderten Linienformen zeigt.

Da die ^{119}Sn -Kerne in den untersuchten Gläsern in diamagnetischer Umgebung vorliegen, treten keine magnetischen Aufspaltungen auf und die Spektren werden durch die Isomerieverschiebungen und Quadrupolwechselwirkungen dominiert. Die Quadrupolwechselwirkung spaltet das Signal in ein Dublett auf. Dieses enthält Informationen zur Symmetrie der Ladungsverteilungen um den Kern und dadurch auch über die Symmetrie der Umgebung des betreffenden Kerns. Die für Sn^{4+} und Sn^{2+} beobachteten Dubletts zeigen eine Asymmetrie, die bei praktisch allen zinnhaltigen Glassorten beobachtet wird. Die Aufspaltung und die Asymmetrie sind für die Sn^{2+} -Ionen stärker ausgeprägt als für die Sn^{4+} -Ionen.

Die Ursache der Asymmetrie kann verschiedene Gründe haben; z. B. Textureffekte, den Goldanskii-Karyagin-Effekt oder eine Korrelation der Quadrupolaufspaltung mit der Isomerieverschiebung. Ein Textureffekt [87] liegt vor, wenn Felder in einem polykristallinen oder amorphen Material Vorzugsrichtungen aufweisen, die üblicherweise bei der Herstellung erzeugt werden. Der Goldanskii-Karyagin-Effekt [87] beschreibt den Einfluss der Anisotropie des Debye-Waller-Faktors auf die Linienintensität im Mössbauerspektrum. Dabei ist der Anisotropiefaktor ϵ (Gl. 5.1) eine Funktion der Temperatur und der Energie der γ -Strahlung.

$$\epsilon = k^2 \left(\langle u_{\parallel}^2 \rangle - \langle u_{\perp}^2 \rangle \right) \quad , \quad (5.1)$$

wobei k der Wellenvektor ist, $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung in Richtung der γ -Strahlung und $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung senkrecht zur γ -Strahlung. Liegt beispielsweise ein Ion in einer quadratisch planaren Koordination vor, so ist das mittlere Auslenkungsquadrat in der Koordinationsebene kleiner als senkrecht dazu. So ist von LECHTENBÖHMER *et al.* [88] für die Erklärung der Sn^{2+} -Asymmetrie bei Boratgläsern ($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SnO} - \text{Na}_2\text{O}$) ein Goldanskii-Karyagin-Effekt vorgeschlagen worden.

In der Literatur wird für die Beschreibung der asymmetrischen Linienform der Sn^{2+} -Spezies überwiegend ein Zwei-Linienfit verwendet, wie in Abb. 5.1 und 5.2 dargestellt. Diese Methode führt zu guten Übereinstimmungen der resultierenden Fitkurve mit dem gemessenen Verlauf, ist aber durch eine starke Korrelation der beiden Kurven untereinander mit großen Fehlern behaftet. DANNHEIM *et al.* [89] z. B. fitten in Kalzium-Borat-Gläsern die Sn^{2+} -Spezies mit zwei Subspektren und ordnen das zu höheren Geschwindigkeiten verschobene

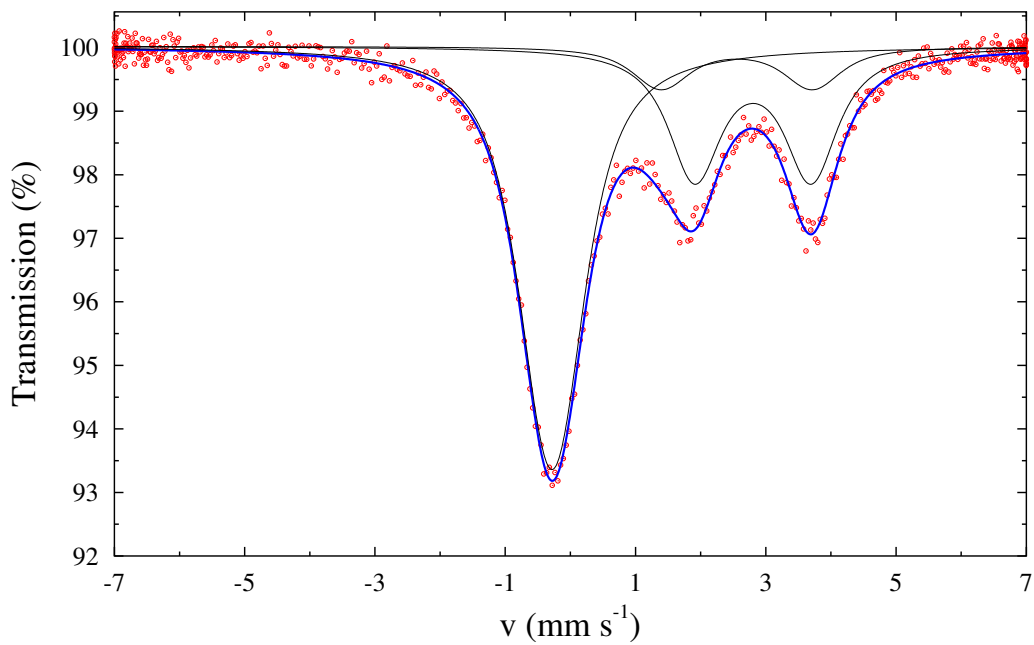


Abbildung 5.2: Konventioneller Fit des Spektrums von $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ (N20SZ5) mit 2 Quadupol-Dubletts für Sn^{2+}

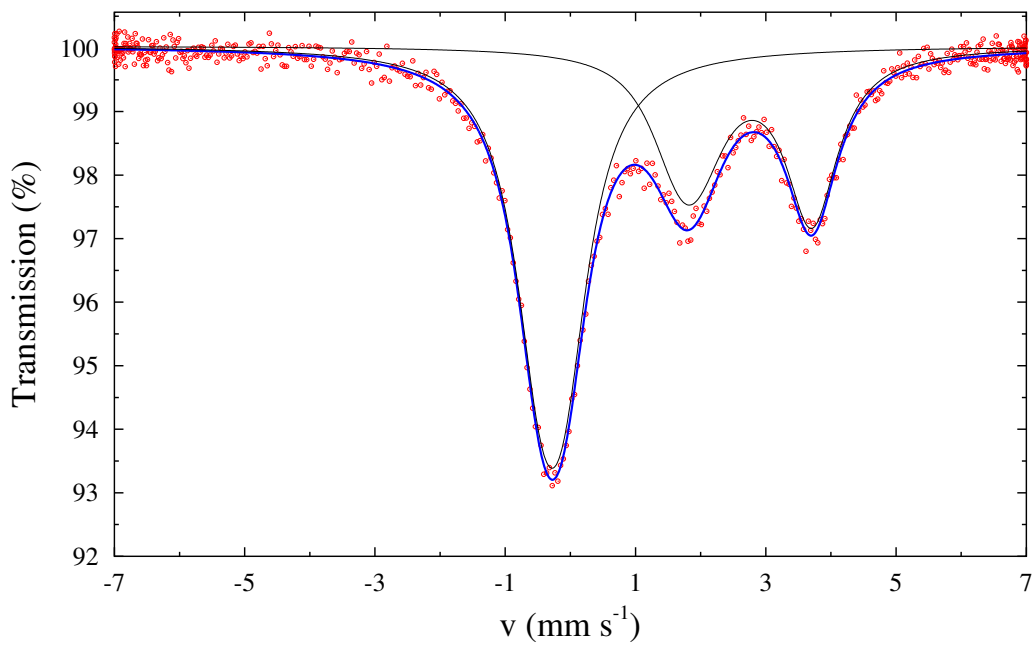


Abbildung 5.3: Fit des Spektrums von $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ (N20SZ5) mit einem asymmetrischen Quadupol-Dublett für Sn^{2+} durch einen Ansatz nach Gl. 5.2

Subspektrum einem Sn^{2+} -Platz mit oktaedrischer Koordination zu. Das Sn^{2+} -Subspektrum bei kleineren Geschwindigkeiten wurde einer tetraedrischen Umgebung zugeordnet. In der mir bekannten Literatur finden sich keine Beispiele für oktaedrisch koordiniertes Sn^{2+*} in oxidischer Koordination. Das vom Zwei-Linienfit geforderte Vorkommen definierter Koordinationspolyeder mit sechsfacher oder vierfacher Koordination ist in Gläsern somit unwahrscheinlich. Das freie Elektronenpaar des Sn^{2+} führt ausserdem zu einer stark verzerrten Koordination (z. B. quadratisch pyramidal, wie in SnO), die das Auftreten höherer Koordinationen stark erschweren sollte.

Nach RANCOURT *et al.* [83, 85, 92, 93] können asymmetrische Linienformen von Dubletts auch dadurch entstehen, dass die Isomerieverschiebung mit der Quadrupolaufspaltung linear korreliert ist:

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 \cdot \Delta E_Q \quad (5.2)$$

Hier ist δ die Isomerieverschiebung, ΔE_Q die Quadrupolaufspaltung, δ_0 und δ_1 sind weitere Fitparameter. Diese Beziehung ermöglicht Fits asymmetrischer Linienformen. Die Sn^{2+} -Spezies kann dann mit einem einzelnen Subspektrum gefittet werden, wie in Abb. 5.3 dargestellt ist. Für alle weiteren Fits gilt, dass für die Sn^{2+} -Spezies ein Ein-Linienfit nach Gl. 5.2 verwendet wurde, sofern der Sn^{2+} -Anteil im Spektrum hoch genug ist, um die Asymmetrie auswertbar werden zu lassen. Die Bedeutung der δ_0 und δ_1 Parameter wird weiter unten ausführlicher erläutert.

Zusätzlich zu Gl. (5.2) wird beim Fit der Messdaten nicht eine Lorentzfunktion zur Beschreibung der Peaks verwendet, sondern eine Voigtfunktion. Dieser Ansatz berücksichtigt die leicht verschiedenen Umgebungen der Ionen in Gläsern und die sich daraus ergebenden leicht verschiedenen Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen, die in der Regel nicht auflösbar sind.

Auch Signale von Sn^{4+} -Ionen können eine deutliche Asymmetrie aufweisen, wie zum Beispiel in Abb. 5.4, welches nach DANNHEIM *et al.* [89] und LECHTENBÖHMER *et al.* [88] mit zwei Linien gefittet wurde. Das zu höheren Geschwindigkeiten verschobene Subspektrum soll von oktaedrisch koordinierten Sn^{4+} -Ionen herrühren und das andere Subspektrum von tetraedrischen Umgebungen. Auch in diesem Fall kann man mit dem in Gl. 5.2 beschriebenen Ansatz eine sehr gute Anpassung erzielen, wie Abb. 5.5 zeigt. Ein weiteres Argument gegen zwei definierte Sn^{4+} -Umgebungen im Glas ist die Ähnlichkeit der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung im Glas mit der in SnO_2 . Hier liegt das Sn^{4+} -Ion auf einem verzerrten Oktaederplatz der Rutilstruktur. Vermutlich weist auch das Sn^{4+} im Glas eine ähnliche Koordination auf. Die Quadrupolaufspaltung ist in den Spektren aufgrund der verbreiterten Linien mit dem Auge nicht zu erkennen. ^{119}Sn hat eine natürliche Linienbreite von 0,64 mm/s, die in den untersuchten Gläsern gefundene Linienbreite beträgt ca. 0,78 mm/s. Dadurch sind die typischerweise im Glas gefundenen Quadrupolaufspaltungen von $\sim 0,4 - 0,5$ mm/s für Sn^{4+} (siehe Tabelle 5.2) kleiner als die typische Linienbreite von ^{119}Sn im Glas.

* Sn_3O_4 [90,91] besitzt eine trikline Struktur, so dass das Sn^{2+} keine oktaedrischen Plätze einnehmen muss, wie z. B. im Falle einer Spinellstruktur. Der Stabilitätsbereich dieser Verbindung liegt oberhalb von 800°C bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken.

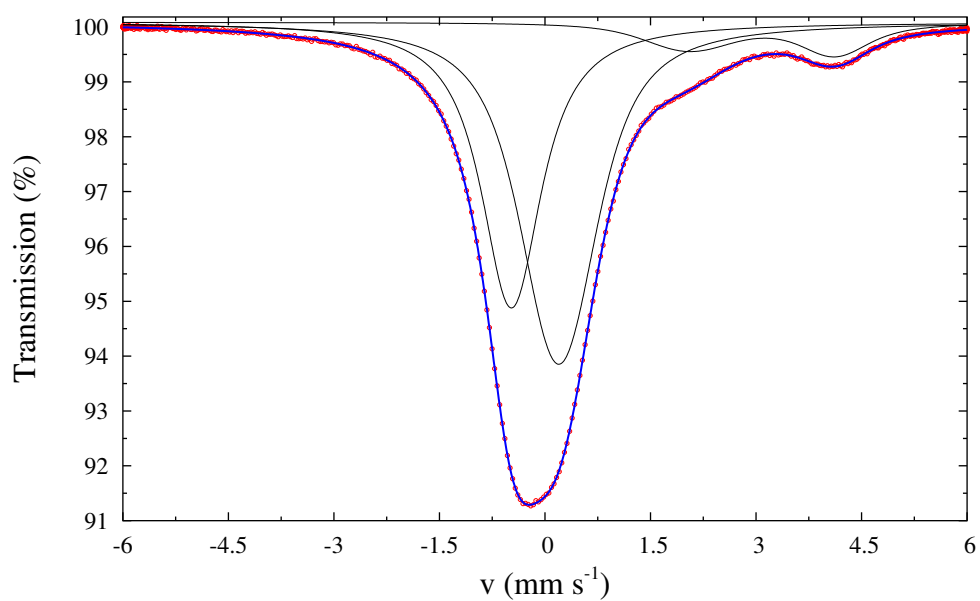


Abbildung 5.4: Fit mit zwei Linien für die Sn^{4+} -Spezies in Natrium-Kalzium-Boratglas dotiert mit 5 mol% SnO_2

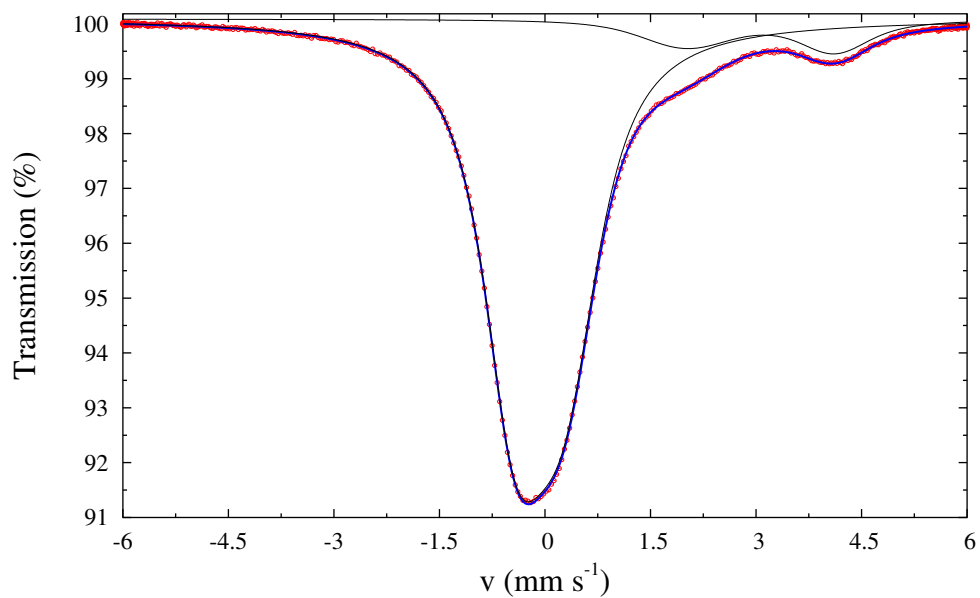


Abbildung 5.5: Ein-Linienfit unter Anwendung von Gl. 5.2 für die Sn^{4+} -Spezies in Natrium-Kalzium-Boratglas dotiert mit 5 mol% SnO_2

Trotz vieler Versuche, die Isomerieverschiebung von Sn^{2+} -Spezies in Korrelation zur Elektronegativität der umgebenden Atome zu bringen, ist dies nicht zufriedenstellend gelungen. Es gibt allerdings zwei brauchbare Ansätze die in der Literatur beschrieben wurden. Der von PARISH [36] stammende Ansatz beruht auf der Summation partieller Beträge von Liganden des Sn^{2+} -Ions in regelmässiger Koordination. Er lässt sich daher schwer auf die Verhältnisse im Glas übertragen. Ein für den Glasfall besser geeignetes Modell, das auf der Störung des idealen Sn^{2+} -Ions durch Kristallfeldeffekte basiert und den Grad der s-p-Hybridisierung als Grundlage heranzieht, wurde von LEES und FLINN [34] vorgestellt.

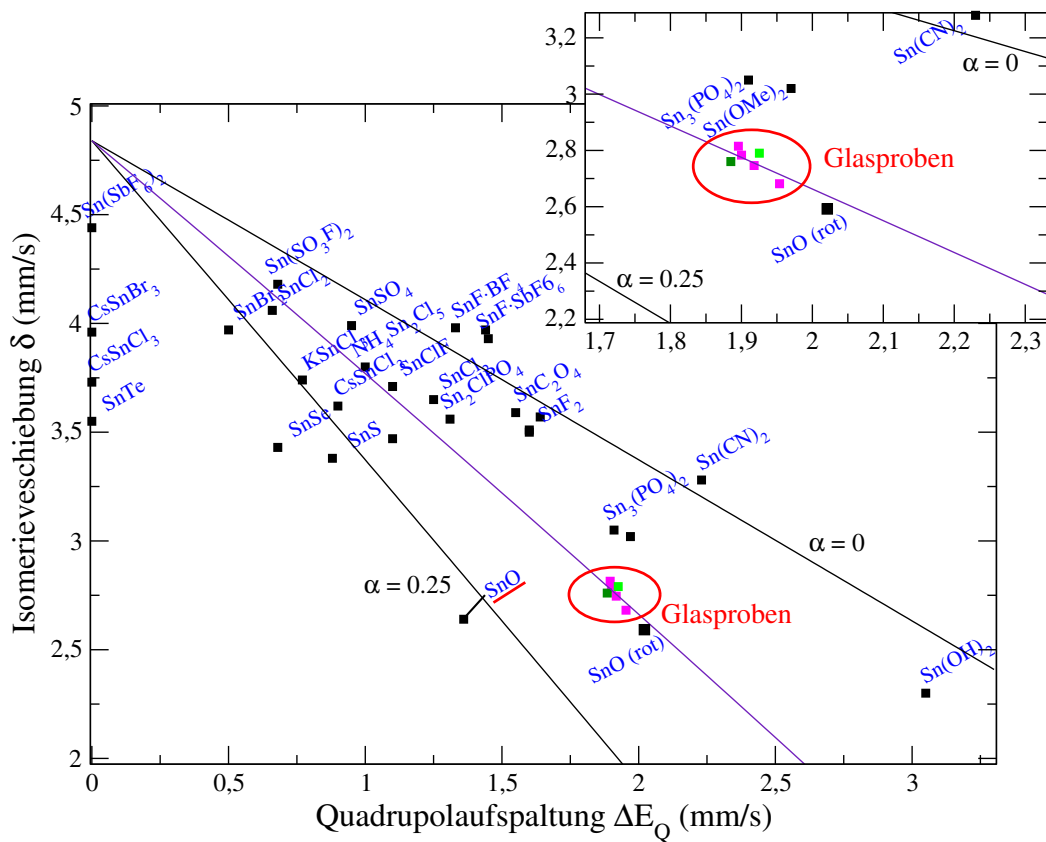


Abbildung 5.6: Empirische Beziehung für Sn^{2+} zwischen Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung nach SHENOY und WAGNER [94]. Ebenfalls gezeigt sind die Ergebnisse aus den Messungen der Gläser.

Werden die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung einer Vielzahl verschiedener Sn^{2+} -haltiger Substanzen in einem Diagramm aufgetragen, so erhält man Abb. 5.6 in der auch die Daten aus den hier untersuchten Gläsern enthalten sind. Ein Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung ist dabei deutlich erkennbar. Viele Datenpunkte liegen nahe zwei Geraden, die sich in ihrer Steigung um den Faktor 2 unterscheiden, aber den selben Ursprung haben. Einige Datenpunkte liegen allerdings zwischen diesen Geraden, neben SnO (rote Modifikation) und SnCl_2 auch die hier untersuchten Gläser, die dafür vorgeschlagene Interpretation folgt auf Seite 91.

FLINN und LEES begründen die Geraden mit folgenden Annahmen. In allen bekannten sauerstoffhaltigen Substanzen liegt das Sn^{2+} -Ion auf einem Platz ohne Inversionszentrum, daher wird dies auch für nicht bekannte Strukturen angenommen. Das fehlende Inversionszentrum deutet auf einen elektrischen Feldgradienten für den Sn-Platz hin, der im Grundzustand des Sn^{2+} -Ions zu einer s-p-Hybridisierung führt [94]. Der Grad der Hybridisierung hängt dabei von der Stärke des elektrischen Feldgradienten ab, ebenso vom energetischen Abstand der 5s und 5p Zustände. Für einen einfachen Fall, in dem nur ein 5p Eigenzustand in der Hybridisierung involviert ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Zunahme der Quadrupolaufspaltung und der Abnahme des 5s Charakters. Daraus resultiert ein ungefähr linearer Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung, wie in der oberen Gerade ($\alpha = 0$) in Abb. 5.6 dargestellt. Ein anderer Grenzfall liegt vor, wenn zwei verschiedene p Orbitale zu gleichen Teilen hybridisiert sind. Dann ist der elektrische Feldgradient am Kern nur halb so groß wie im einfachen Fall [94]. Extrapoliert man die Geraden auf eine Quadrupolaufspaltung von 0 mm/s so ergibt sich eine Isomerieverschiebung von 4,84 mm/s.

Betrachtet man die Beiträge der Elektronendichten der verschiedenen Elektronenschalen in einem Zinnion, wie dies von LEES und FLINN [34] gezeigt wurde, können folgende Zusammenhänge abgeleitet werden:

Die Ladungsdichte ρ am Kern ist eine Funktion von n_s und n_p , wobei n_s und n_p die Anzahl der 5s, bzw. 5p Elektronen repräsentieren. Die Ladungsdichten werden unterschieden in ρ_i = Ladungsdichte der inneren 4 Schalen und ρ_v = Ladungsdichte der Valenzschale,

$$\rho(n_s, n_p) = \rho_i(n_s, n_p) + \rho_v(n_s, n_p) \quad . \quad (5.3)$$

Führt man eine Taylor-Reihenentwicklung um $n_s = n_p = 0$ durch, folgt

$$\begin{aligned} \rho(n_s, n_p) = & \rho_{io} + \frac{\partial \rho_i}{\partial n_s} n_s + \frac{\partial \rho_i}{\partial n_p} n_p + \frac{\partial \rho_v}{\partial n_s} n_s + \frac{\partial \rho_v}{\partial n_p} n_p \\ & + \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial n_s^2} n_s^2 + \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial n_p^2} n_p^2 + \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial n_s \partial n_p} n_s n_p + \dots \quad . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die Terme haben folgende Bedeutung: ρ_{io} ist die Ladungsdichte des idealen Sn^{4+} -Rumpffions, $\partial \rho_i / \partial n_{p,s}$ ist der direkte Einfluss einer Valenzänderung auf die Kernabschirmung und $\partial^2 \rho_v / \partial n_s^2$, $\partial^2 \rho_v / \partial n_p^2$, $\partial^2 \rho_v / \partial n_s \partial n_p$ repräsentieren die indirekten oder Valenz-Abschirmungseffekte. Folgende Terme ergeben sich zu Null, da sie keine Beteiligung der n_s -Valenzelektronen enthalten und folglich keinen Einfluss auf die Elektronendichten am Kern ausüben,

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial n_p} = \frac{\partial \rho_v}{\partial n_p} = \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial n_p^2} = 0 \quad .$$

Daher vereinfacht sich Gl. 5.4, wie folgt

$$\rho(n_s, n_p) = \rho_{io} + \frac{\partial \rho_i}{\partial n_s} n_s + \frac{\partial \rho_v}{\partial n_s} n_s + \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial n_s^2} n_s^2 + \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial n_s \partial n_p} n_s n_p \quad , \quad (5.5)$$

$$= \rho_{io} + \Phi_s n_s + \Delta_s n_s + S_{ss} n_s^2 + 2S_{sp} n_s n_p \quad , \quad (5.6)$$

dabei ist Φ_s die Ladungsdichte eines einzelnen 5s Elektrons, Δ_s ist der innere Abschirmeffekt eines einzelnen 5s Elektrons, S_{ss} ist der 5s-5s Abschirmeffekt und S_{sp} ist der 5s-5p Abschirmeffekt. LEES und FLINN [95] haben Φ_s , Δ_s , S_{ss} und S_{sp} mit Hilfe relativistischer quantenmechanischer Rechnungen nach Libermann-Waber-Cromer berechnet. Werden die Werte entsprechend für eine $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle bei Raumtemperatur umgerechnet, ergibt sich für die Isomerieverschiebung:

$$\delta = -0,38 + 3,01 n_s - 0,20 n_s^2 - 0,17 n_s n_p \quad (\text{mm/s}) \quad . \quad (5.7)$$

Die graphische Darstellung der Funktion für unterschiedlich viele Elektronen ist in Abb. 5.7 zu sehen, wobei auch eine Einteilung entsprechend der Ionizität der Sn-Ionen eingezeichnet ist.

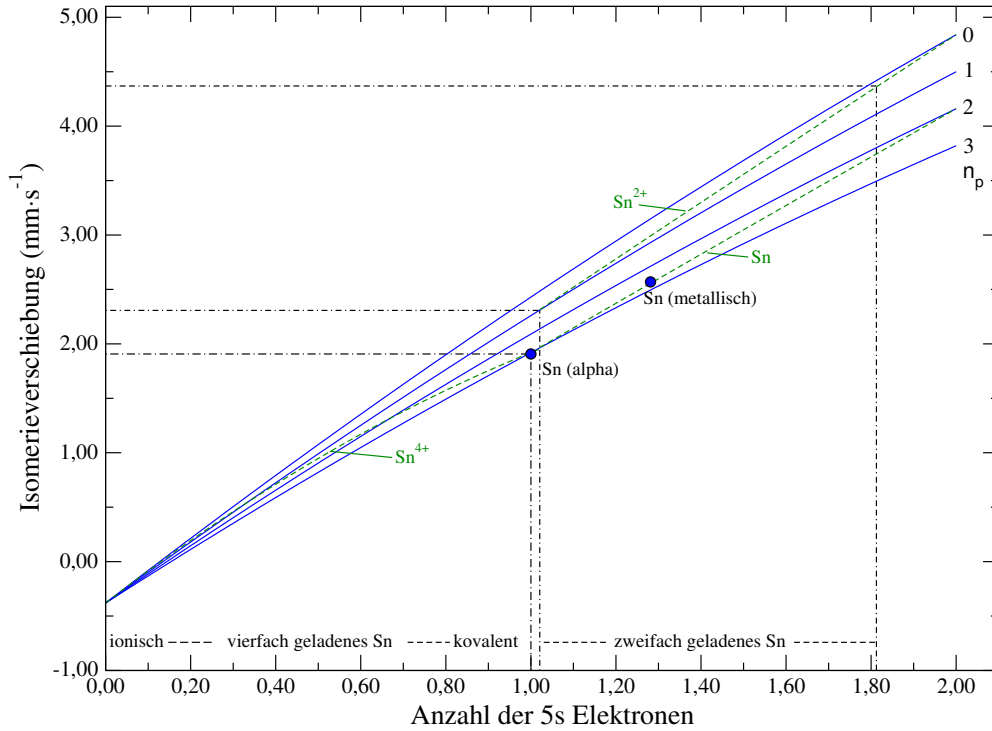


Abbildung 5.7: Die Isomerieverschiebungen als Funktion der Anzahl der effektiven 5s und 5p Elektronen bei ^{119}Sn nach LEES und FLINN [34]

Im folgenden wird eine Ableitung des empirischen Zusammenhangs von Abb. 5.6 gegeben. Nach TOWNES und DAILEY [36] ist der elektrische Feldgradient V_{zz} gegeben durch

$$V_{zz} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \sum_i n_i \langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle_p \langle r_i^{-3} \rangle_p \quad (5.8)$$

$$= \frac{\frac{4}{5}e}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-3} \rangle_p \left[-n_{pz} + \frac{1}{2}(n_{px} + n_{py}) \right] , \quad (5.9)$$

wenn man folgende Annahmen trifft:

- i. der elektrische Feldgradient entsteht vollständig innerhalb der Valenzschale des betrachteten Ions,
- ii. π -Bindungen können ignoriert werden,
- iii. die axiale Symmetrie wird mit $\eta = 0$ angenommen.

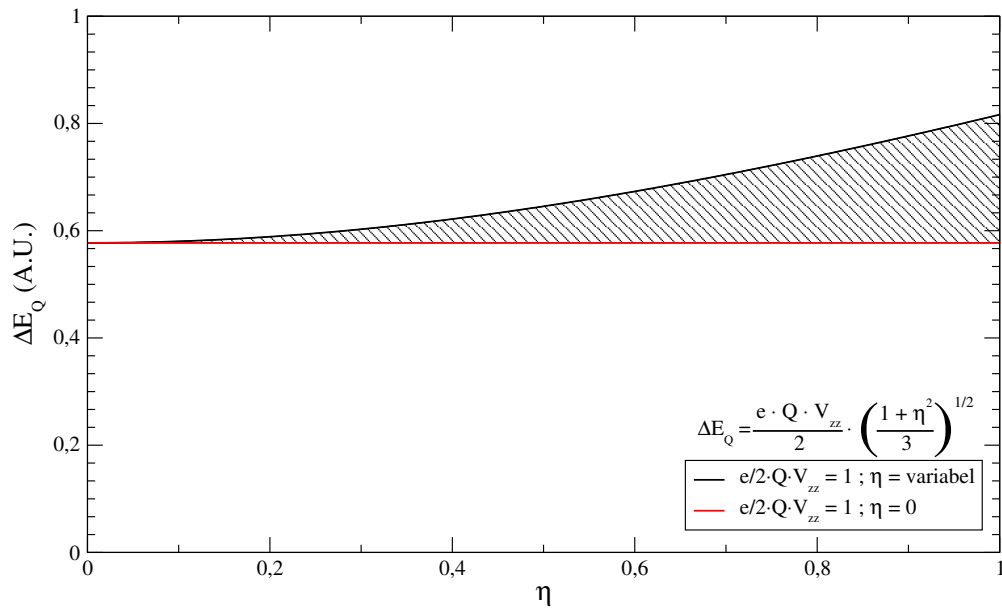


Abbildung 5.8: Der Einfluss von η auf die experimentelle Quadrupolaufspaltung.

Die experimentelle Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ergibt sich zu

$$\Delta E_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{2} \cdot \left(\frac{1 + \eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (5.10)$$

wobei η die Asymmetrie des elektrischen Feldgradienten $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ darstellt. Da η nur einen geringen Einfluss auf die Quadrupolaufspaltung hat (siehe Abb. 5.8), kann der hintere Term von Gl. 5.10 für kleine η vernachlässigt werden. Für die vereinfachte Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz}$ erhält man

$$\Delta E_Q = \beta \cdot \left[n_{pz} - \frac{1}{2} (n_{px} + n_{py}) \right] \quad (5.11)$$

$$\Delta E_Q = \beta n_{pz} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{n_{px} + n_{py}}{n_{pz}} \right) \right] \quad (5.12)$$

$$\text{Mit } \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{n_{px} + n_{py}}{n_{pz}} \right) \text{ wird Gl. (5.12) zu,} \quad (5.13)$$

$$\Delta E_Q = \beta n_{pz} \cdot [1 - \alpha] \quad . \quad (5.14)$$

Für Sn^{2+} -Ionen gilt eine $5s^x p^{2-x}$ -Konfiguration, d. h. $2 = n_s + n_{px} + n_{py} + n_{pz}$

$$\text{mit} \quad n_{px} + n_{py} = 2\alpha n_{pz} \quad \text{gilt} \quad (5.15)$$

$$2 = n_s + n_{pz} + 2\alpha n_{pz} \quad \text{bzw.} \quad (5.16)$$

$$n_s = 2 - n_{pz} \cdot (1 + 2\alpha) \quad (5.17)$$

Nach Substitution von n_{pz} mit Hilfe von Gl. 5.14 gilt,

$$n_s = 2 - \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \quad . \quad (5.18)$$

Setzt man n_s aus Gl. 5.18 und n_p in Form von $n_p = 2 - n_s$ in Gl. 5.7 ein,

$$\begin{aligned} \delta = & -0,38 + 3,01 \cdot \left[2 - \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \right] - 0,20 \cdot \left[2 - \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \right]^2 \\ & - 0,17 \cdot \left[2 - \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \right] \cdot \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \delta = & 4,84 - 2,21 \cdot \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} - 0,2 \cdot \left(\frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \right)^2 \\ & - 0,17 \cdot \left[2 - \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \right] \cdot \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\delta = 4,84 - 2,55 \cdot \frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} - 0,03 \cdot \left(\frac{\Delta E_Q (1 + 2\alpha)}{\beta (1 - \alpha)} \right)^2 \quad (5.21)$$

Zur Vereinfachung kann bei Gl. 5.21 der quadratische Term weggelassen werden, da dieser nur eine geringe Korrektur des linearen Terms verursacht. Bei MICKLITZ und BARRETT [96] wird der Wert für β mit 3,5 mm/s angegeben und man erhält in linearer Näherung

$$\delta_{\text{Sn}^{2+}} \cong 4,84 - 0,729 \cdot \frac{2\alpha + 1}{1 - \alpha} \Delta E_Q \quad . \quad (5.22)$$

Gleichung 5.21 liefert die in Abb. 5.6 gezeigten Geraden; dabei ergibt $\alpha = 0$ die obere und $\alpha = 0,25$ die untere Gerade. Für den Fall $\alpha = 0$ weist das Sn^{2+} -Ion eine reine n_{pz} Besetzung der p -Zustände auf und nach Gl. 5.14 hängt die Quadrupolaufspaltung direkt von der Elektronenzahl n_{pz} ab. Für $\alpha = 0,25$ teilt sich die Elektronendichte entsprechend $n_{pz} = 2/3$ und $n_{px} = n_{py} = 1/6$ auf und ist weiterhin deutlich in axialer Richtung orientiert, allerdings ist die Verteilung kugelsymmetrischer als für den Fall $\alpha = 0$. Bei $\alpha = 1$ weisen die p -Orbitale mit

$n_{px} = n_{py} = n_{pz} = 1/3$ gleiche Elektronenzahl auf und eine kugelsymmetrische Verteilung ist gegeben. Die Verteilung der Elektronendichte spiegelt die Symmetrie des Platzes wieder. Mit steigender Symmetrie nimmt α zu, da mehr als ein p -Orbital an der Bindung beteiligt ist.

Es ist ersichtlich, dass die Datenpunkte einiger Substanzen in Abb. 5.6 zwischen den begrenzenden Linien $\alpha = 0$ und $\alpha = 0,25$ liegen, die sich aus Gl. 5.21 ergeben. Wie in der Vergrößerung zu erkennen liegen die Datenpunkte für alle untersuchten Glassorten auf einer Linie für $\alpha \approx 0,13$, nahe der auch einige andere Sn-Verbindungen wie SnCl_2 , SnClF und SnO in der roten Modifikation liegen.

Zur Bestimmung der Größen n_s und $n_p = n_{px} + n_{py} + n_{pz}$ wird wie folgt vorgegangen. Gl. 5.7 wird mit $n_p = 2 - n_s$ durch n_s ausgedrückt und man erhält

$$\delta = -0,38 + 2,67n_s - 0,03n_s^2 \quad . \quad (5.23)$$

Wird der quadratische Term vernachlässigt ergibt sich n_s entsprechend Gl. 5.24, mit quadratischer Korrektur folgt Gl. (5.25),

$$n_s = \frac{0,38 + \delta}{2,67} \quad , \quad (5.24)$$

bzw.

$$n_s = -\frac{\sqrt{(59,027 - \delta)} - 7,707}{0,173} \quad . \quad (5.25)$$

In diesem lokalen Bindungsmodell wird die Anzahl der Elektronen am Sn^{2+} -Ion mit 2 angenommen, so dass der n_p Anteil (Summe über alle p -Orbitale) einfach ermittelt werden kann

$$n_p = 2 - n_s \quad , \quad (5.26)$$

bzw.

$$n_p = \frac{\sqrt{(59,027 - \delta)} - 7,361}{0,173} \quad . \quad (5.27)$$

Während Abb. 5.6 für die kristallin oder molekular vorliegenden Verbindungen durch einfache Dublett-Fits ermittelte Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q und Isomerieverschiebungen δ wiedergibt, sind für die in dieser Arbeit untersuchten Gläser die aus den Fits erhältlichen Größen $\langle \Delta E_Q \rangle$ und $\langle \delta \rangle$ eingetragen, die über alle lokalen Umgebungen mitteln. Für diese besteht nach Gl. 5.2 der Zusammenhang $\langle \delta \rangle = \delta_0 + \delta_1 \cdot \langle \Delta E_Q \rangle$, wobei die Fitparameter δ_0 und δ_1 für alle lokalen Umgebungen der Sn^{2+} -Ionen identisch sind. Gleichung 5.22 begründet die Anwendbarkeit des linearen Korrelationsansatzes nach Gl. 5.2 und einen weiteren Blick in die lokalen Bindungsverhältnisse. Die Fits nach diesem Konzept sind jedoch recht instabil bezüglich δ_0 und δ_1 und ergeben auch bei sehr verschiedenen Werten für δ_0 und δ_1 ähnliche Ergebnisse für die mittleren Größen $\langle \Delta E_Q \rangle$ und $\langle \delta \rangle$. Zur Stabilisierung der Fits wird δ_0 daher

auf $\delta_0 = 4.84$ mm/s festgesetzt. Tabelle 5.2 zeigt die für die Gläser erhaltenen δ_1 Werte, die nach Gl. 5.22 im Rahmen der entwickelten Vorstellung durch

$$\delta_1 = -0,729 \cdot \frac{2\alpha + 1}{1 - \alpha} . \quad (5.28)$$

gegeben sein sollten. In der Tat führt der Mittelwert von $\bar{\delta}_1 = -1,090$ für die in Tabelle 5.2 angegebenen Daten auf einen Wert von $\alpha \approx 0,142$, was hervorragend mit dem für die mittleren Größen bestimmten Wert von $\alpha \approx 0,13$ übereinstimmt.

5.2 Debye-Temperaturen

Um die Teilchenzahlverhältnisse von Sn^{2+} und Sn^{4+} -Ionen aus den experimentellen Linienintensitäten der Mössbauerspektren gewinnen zu können, müssen die Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Ionen bekannt sein. Dann ergeben sich die Verhältnisse wie folgt:

$$\frac{I_{(\text{Sn}^{4+})}}{I_{(\text{Sn}^{2+})}} = \frac{f_{(\text{Sn}^{4+})}}{f_{(\text{Sn}^{2+})}} \cdot \frac{N_{(\text{Sn}^{4+})}}{N_{(\text{Sn}^{2+})}} \quad (5.29)$$

Dabei sind $I_{(\text{Sn}^{4+})}$ und $I_{(\text{Sn}^{2+})}$ die jeweiligen integralen Intensitäten der Subspektrenflächen aus den Mössbauerspektren, $N_{(\text{Sn}^{4+})}$ und $N_{(\text{Sn}^{2+})}$ die jeweiligen Teilchenzahlen und $f_{(\text{Sn}^{4+})}$ und $f_{(\text{Sn}^{2+})}$ die Debye-Waller-Faktoren der jeweiligen Spezies. Die Debye-Waller-Faktoren ergeben sich aus Gl. 2.15 [87]:

$$f \approx \exp \left(-\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2} \right) \quad \text{für } T \gtrsim \Theta_D . \quad (5.30)$$

Wobei Θ_D die Debye-Temperatur der einzelnen Sn-Spezies ist und E_R die Rückstossenergie des Mössbauerübergangs darstellt.

Zur Ermittlung der Debye-Temperatur (siehe Kapitel 2.2.2) und des Debye-Waller-Faktors werden die aus den Fits erhaltenen Flächen gegen die Temperatur aufgetragen (siehe Gl. 2.15). Diese Auftragung erfolgt natürlich unter der Annahme, dass die Anzahl der zum betreffenden Subspektrum beitragenden Ionen sich nicht ändert ($N_{(x)} = \text{const.}$), es also bei der Messung zu keinen Redox-Reaktionen kommt.

Die Auswertung für die Kalk-Natron-Silikatgläser: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90 - x)\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ ($N_x\text{CSZ}$) $x = 10, 15, 20, 26$ (in mol%) sind in den Abbildungen 5.9 - 5.12 dargestellt. Die Debye-Temperaturen der Kalk-Natron-Silikatgläser sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Messwerte zeigen nur eine geringe Streuung, so dass die resultierenden Fehler mit ca. ± 4 K für Sn^{2+} und Sn^{4+} sehr klein sind.

Die Debye-Temperatur ist ein Maß für die Bindungsstärke eines Ions. Hohe Θ_D -Werte zeigen stark gebundene Ionen an, kleine Werte schwach gebundene Ionen. Dabei ist die Koordination der Ionen oft von großer Bedeutung; eine große Koordinationszahl ist häufig auch

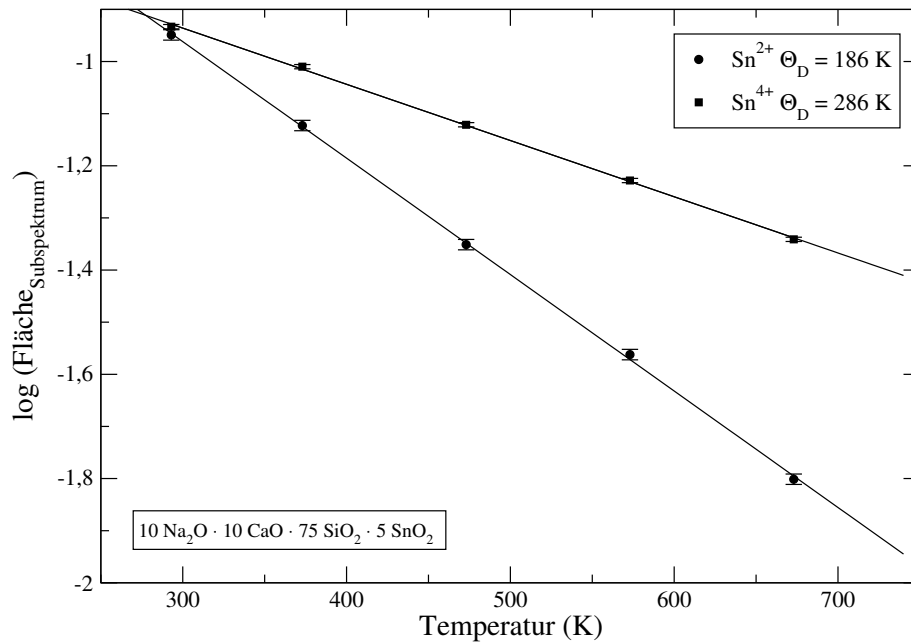


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der spektralen Intensitäten für $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2 \cdot 5\text{SnO}_2$ (N10CSZ5)

Glaszusammensetzung (in mol%)	$\Theta_{(\text{Sn}^{4+})}$	$\Theta_{(\text{Sn}^{2+})}$
$20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$	263 K	179 K
$26\text{Na}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$	266 K	178 K
$10\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 80\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$	286 K	186 K
$16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$	256 K	177 K
$20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$	276 K	186 K
$26\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 64\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$	272 K	187 K
SnO (kristallin) ⁽¹⁾	—	203 K
SnO (amorph) ⁽¹⁾	—	181 K
SnO_2 (kristallin) ⁽¹⁾	313 K	—
SnO_2 (amorph) ⁽¹⁾	243 K	—

Tabelle 5.1: Debye-Temperaturen der Gläser mit der Zusammensetzung $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ und $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90 - x)\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$; ⁽¹⁾ [97]

mit einem großen Θ_D -Wert verknüpft. Sn^{4+} -Ionen bevorzugen oktaedrische Koordinationen, während Sn^{2+} -Ionen aufgrund Ihrer elektronischen Koordination $4d^{10}5s^2$ ein freies Elektronenpaar besitzen und oft in quadratisch pyramidalen Koordination auftreten (z. B. im SnO).

Nach NISHIDA *et al.* [98,99,100] bedeutet eine Debye-Temperatur Θ_D größer als 280 K, dass die Spezies ein Glasbildner ist. Bei $\Theta_D < 270$ K soll die Spezies als Glaswandler wirken.

Wie aus Tabelle 5.1 zu ersehen ist, variiert die Debye-Temperatur in den untersuchten Gläsern nicht stark. Die Bindungsstärken der Sn-Ionen liegen zwischen den Bindungsstärken der entsprechenden amorphen und kristallinen Oxide, wobei die Werte deutlich in der Nähe der amorphen Oxide liegen, wenn man den in der Literatur üblichen Fehler für Debye-Temperaturen von ca. ± 10 K berücksichtigt. Bei den in Tabelle 5.1 gezeigten Daten für die amorphen Zinn-Oxide [97], muss erwähnt werden dass es sich nicht um phasenreine Substanzen handelte, sondern um das Produkt einer unvollständigen Oxidation, die unter anderem beide Zinnoxide nebeneinander enthielt. Trotz dieser Einschränkung können die daraus gewonnenen Daten als Vergleich herangezogen werden.

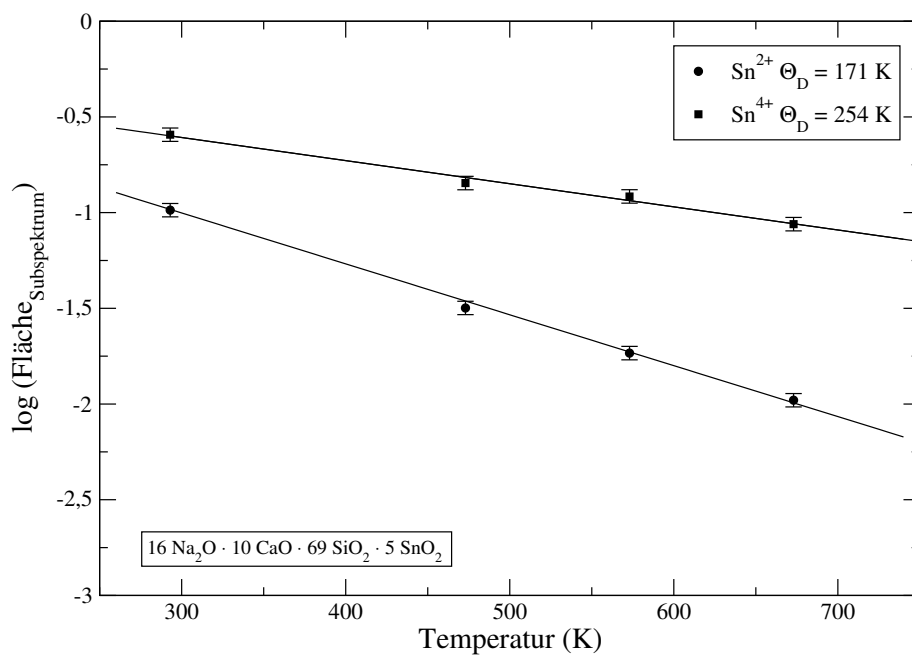


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 69\text{SiO}_2 \cdot 5\text{SnO}_2$ (N16CSZ5)

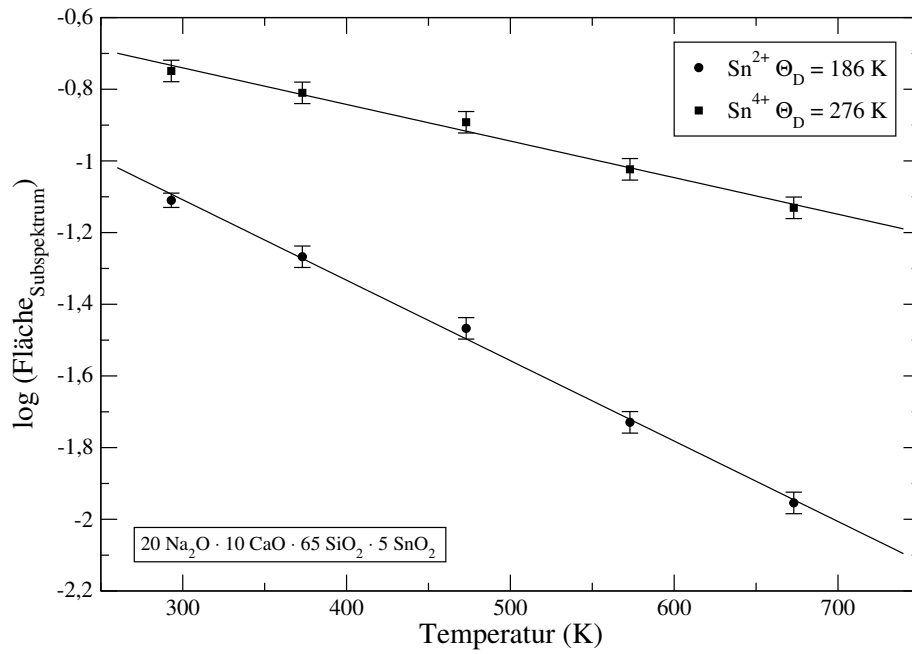


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für 20Na₂O · 10CaO · 65SiO₂ · 5SnO₂ (N20CSZ5)

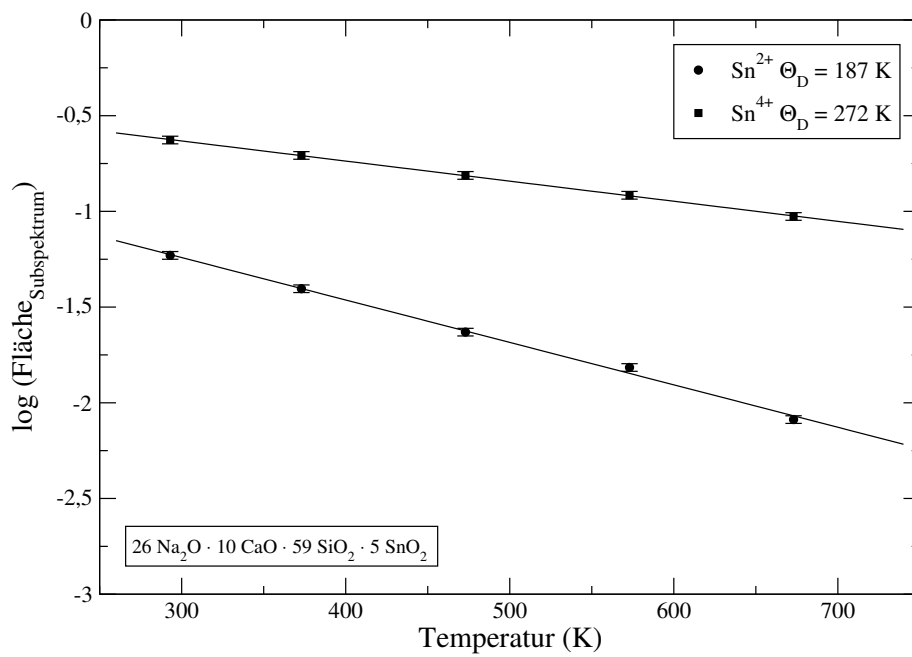


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten für 26Na₂O · 10CaO · 59SiO₂ · 5SnO₂ (N26CSZ5)

5.3 Einfluss der Glaswandlerkonzentration

Änderungen des Natriumgehaltes zeigen sich in den Parametern[†] der Subspektren der Sn^{4+} und Sn^{2+} -Ionen. Die aus den Mössbauermessungen bei Raumtemperatur gewonnen Parameter der $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot (90 - x) \text{SiO}_2$ -Gläser sind in Tabelle 5.2 aufgelistet und in den Abbildungen 5.13 - 5.17 aufgetragen.

Glaszusammensetzung (mol%)	Dotierung SnO_2 (mol%)	δ_1	Isomeriever- schiebung (mm/s) $\text{Sn}^{2+} // \text{Sn}^{4+}$	Quadrupolauf- spaltung (mm/s) $\text{Sn}^{2+} // \text{Sn}^{4+}$
$20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 80 \text{SiO}_2$	1,5	-1,099	2,76 // -0,28	1,90 // 0,35
$26 \text{Na}_2\text{O} \cdot 74 \text{SiO}_2$	3,1	-1,094	2,72 // -0,25	1,94 // 0,41
$10 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 80 \text{SiO}_2$	2,4	-1,068	2,82 // -0,26	1,90 // 0,42
$16 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 74 \text{SiO}_2$	2,5	-1,083	2,79 // -0,25	1,90 // 0,45
$20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 70 \text{SiO}_2$	3,0	-1,092	2,75 // -0,25	1,91 // 0,41
$26 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 64 \text{SiO}_2$	2,4	-1,103	2,68 // -0,23	1,95 // 0,44
SnO (kristallin) ⁽¹⁾	—	—	2,68 // —	1,36 // —
SnO (amorph) ⁽¹⁾	—	—	2,87 // —	1,71 // —
SnO (rote Modifikation)	—	-1,126	2,58 // —	2,00 // —
SnO_2 (kristallin) ⁽¹⁾	—	—	— // 0,00	— // 0,45
SnO_2 (amorph) ⁽¹⁾	—	—	— // 0,13	— // 0,70

Tabelle 5.2: Raumtemperatur Fitparameter der Gläser mit der Zusammensetzung $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x) \text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ und $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot (90 - x) \text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ ⁽¹⁾ [97]

Die Isomerieverschiebungen für Sn^{2+} ist in Abb. 5.13 dargestellt und die für Sn^{4+} in Abb. 5.14. Für die Sn^{4+} -Ionen zeigt sich eine Zunahme der Isomerieverschiebung mit steigendem Na-Gehalt, ebenso wie für die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (siehe Abb. 5.16). Betrachtet man allerdings die Größe der Änderungen, so liegt diese bei der Isomerieverschiebung in der 2. Nachkommastelle. Bei der Quadrupolaufspaltung beträgt die Größenänderung des Parameters 0,02 mm/s, allerdings ist der Fehler mit ca. $\pm 0,025$ mm/s recht groß, so dass hier auch nicht von einer signifikanten Veränderung ausgegangen werden kann.

Die Sn^{2+} -Spezies zeigt ein anderes Verhalten als die Sn^{4+} -Spezies. Die mittlere Isomerieverschiebung der Sn^{2+} -Ionen nimmt mit zunehmender Na-Konzentration ab, wie in Abb. 5.13 zu sehen, die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (Abb. 5.15) steigt jedoch an. Werden auch hier die Fehler und die Größe der Änderungen in Betracht gezogen, so zeigt sich hier eine deutliche Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Zusammensetzung der Gläser. Bei

[†]Dabei werden hier die Mittelwerte betrachtet, da die Fitstrategie auf Voigtprofilen und Verteilungen von lokalen Wechselwirkungen aufbaut. Dies gilt für alle Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen, die in diesem Unterkapitel erwähnt werden.

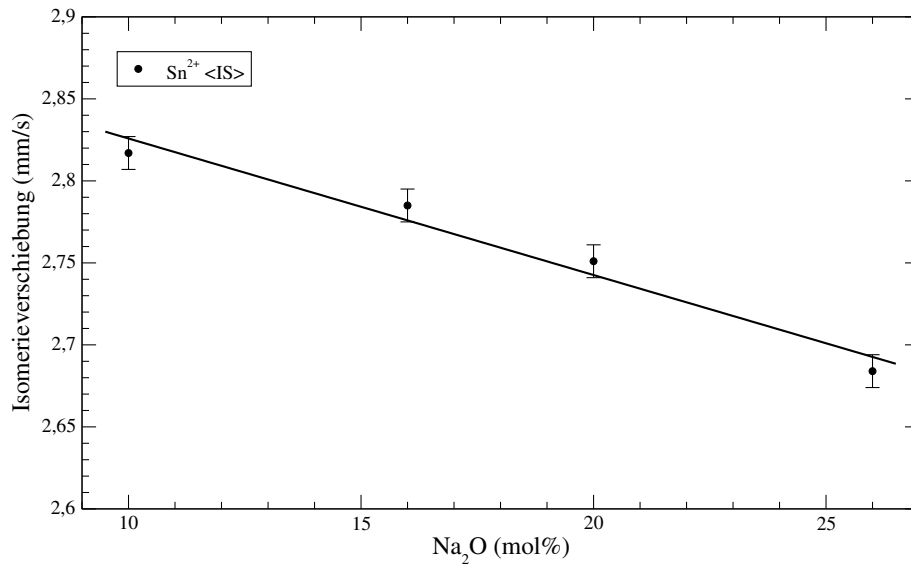


Abbildung 5.13: Die Isomerieverschiebung von Sn^{2+} in $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ mit $x = 10, 16, 20, 26$.

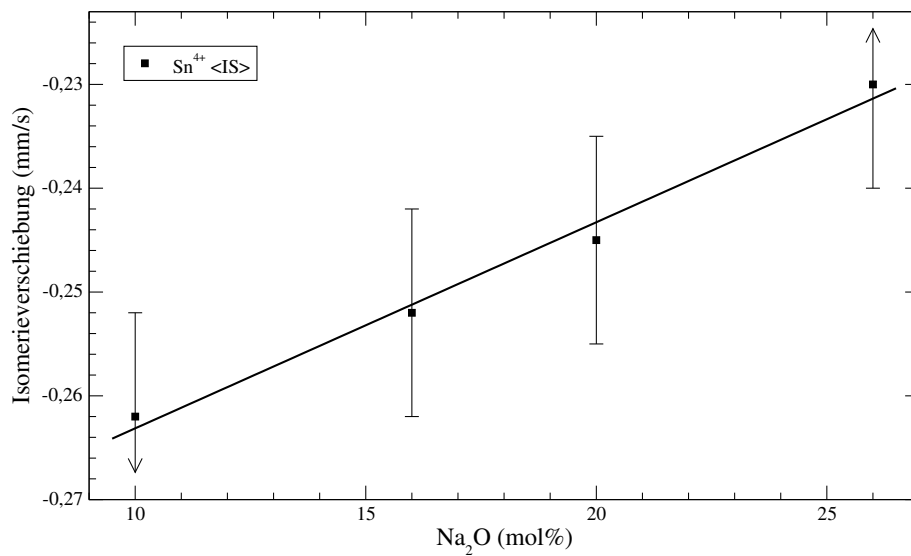


Abbildung 5.14: Die Isomerieverschiebung bei Raumtemperatur von Sn^{4+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ Glasses.

der Quadrupolaufspaltung ist die Größenänderungen klein, allerdings ist auch die Streuung sehr klein. Hier kann von einer leichten Zunahme der Quadrupolaufspaltung mit der Natriumkonzentration im Glas ausgegangen werden. Aufgrund der hier für die Fits von Sn^{2+} verwendeten Linienform mit asymmetrischen Doublets (siehe Gleichung 5.2) kann, der δ_1 in Abhängigkeit der Natriumkonzentration betrachtet werden. Dieser δ_1 Parameter sinkt mit zunehmender Natriumkonzentration ebenfalls leicht ab (Abb. 5.17).

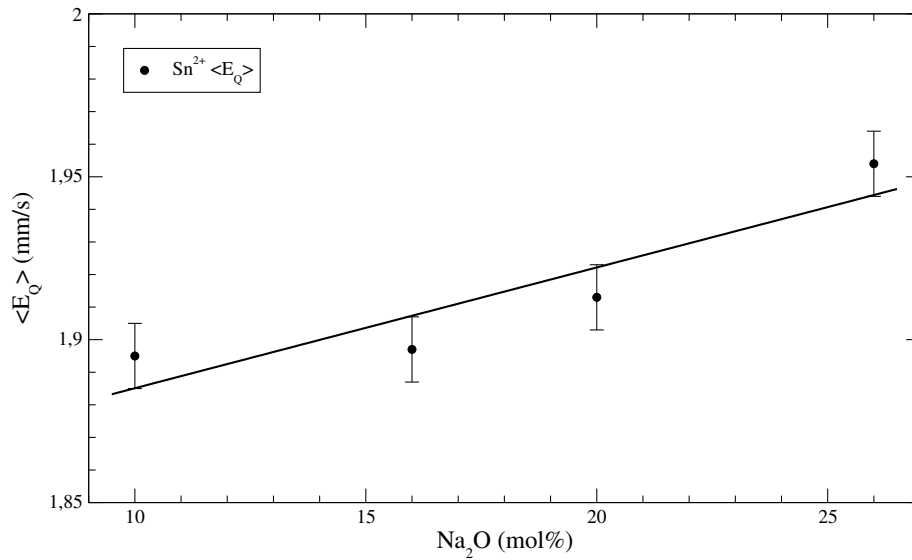


Abbildung 5.15: Die Quadrupolaufspaltung bei Raumtemperatur von Sn^{2+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ Glases.

5.3.1 Interpretation der Sn^{2+} -Daten

Die Deutung der beobachteten Veränderungen ist aufgrund der amorphen Glasstruktur nicht einfach und keineswegs eindeutig. Überdies ist das Verständnis der Kristallstruktur und der von den Sn^{2+} -Ionen besetzten Plätze im reinen Oxid wichtig. Betrachtet man das Sn^{2+} -Ion mit seiner $4d^{10}5s^2$ Elektronenkonfiguration wird deutlich, dass das freie Elektronenpaar in der Kristallstruktur einen größeren Freiraum benötigt als ein bindendes Elektronenpaar. Das freie Elektronenpaar trägt ausserdem einen beträchtlichen Betrag zur relativ großen Quadrupolaufspaltung bei. Dies ist in der Kristallstruktur von SnO gut zu erkennen, siehe Abb. 5.18. An der Spitze einer quadratisch planaren Pyramide befindet sich das Sn^{2+} -Ion über den in der x-y Ebene liegenden Sauerstoffionen, während das freie Elektronenpaar entlang der z-Achse herausragt [53]. Daraus ergibt sich eine Schichtstruktur in deren Zwischenräumen die freien Elektronenpaare liegen. Vergleicht man hier die Quadrupolaufspaltungen und die Isomerieverschiebungen des kristallinen und des amorphen Oxids (siehe Tabelle 5.2), dann zeigt sich eine Zunahme beider Parameter im amorphen SnO. Diese kann als eine Zunahme der Differenz zwischen der p-Elektronendichte (siehe auch Seite 87 ff.) in z-Richtung

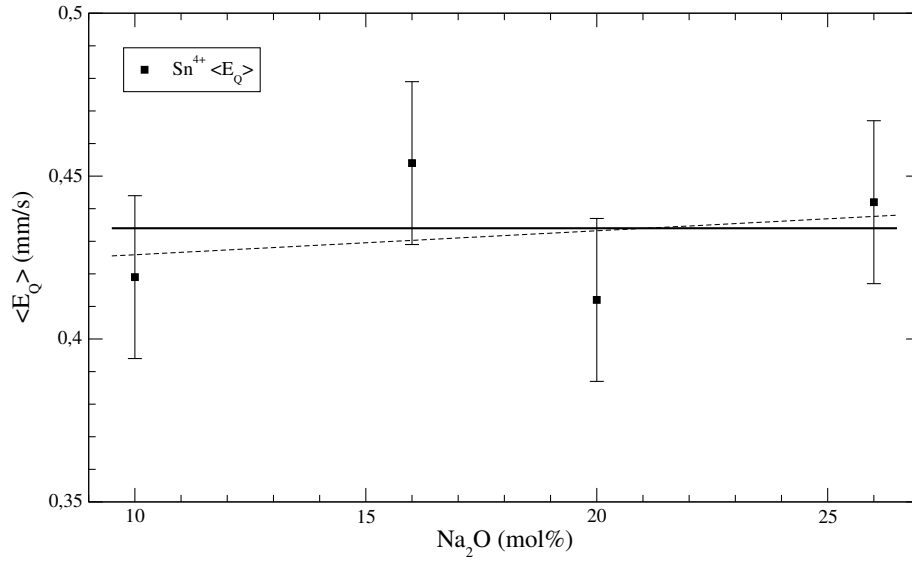


Abbildung 5.16: Die Quadrupolaufspaltung bei Raumtemperatur von Sn^{4+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90 - x)\text{SiO}_2$ Glases.

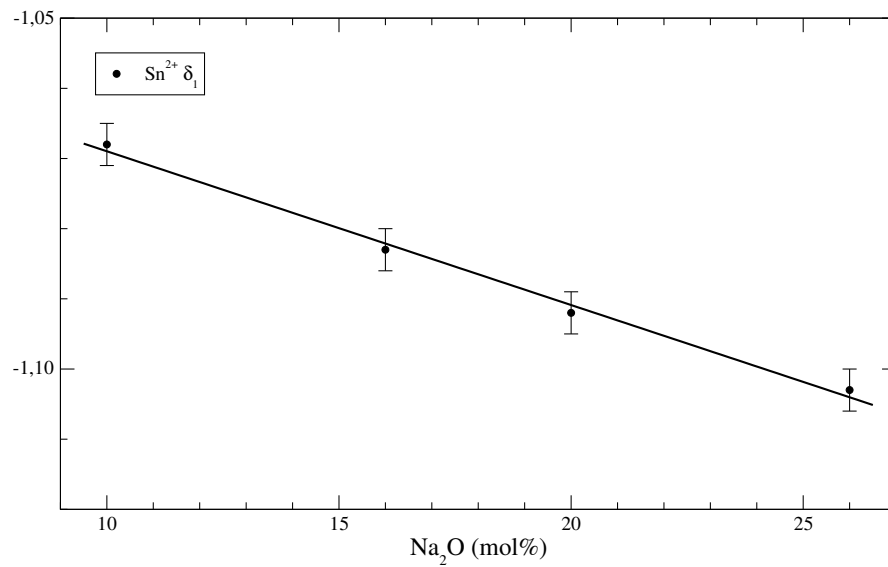


Abbildung 5.17: Bestimmung von δ_1 aus Linienformanpassungen mit linearer Korrelation zwischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung (entsprechend Gl. 5.2) für Sn^{2+} bei Raumtemperatur in $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90 - x)\text{SiO}_2$ Glas mit $x = 10, 16, 20, 26$.

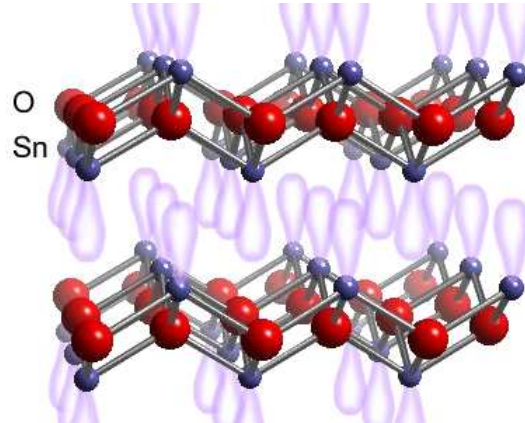


Abbildung 5.18: Kristallstruktur von SnO (schwarze Modifikation). Das Sn^{2+} -Ion sitzt auf der Spitze einer quadratisch planaren Pyramide. Das freie Elektronenpaar deutet in Richtung der Spitze.

und in der x-y-Ebene betrachtet werden (siehe Tabelle 5.3), die aus einem größerem axialen Abstand in z-Richtung zwischen dem Sn^{2+} -Ion und den Sauerstoffionen folgen könnte. Der Wert α gibt das Verhältnis der Zahl äquatorial und axial orientierter p-Elektronen wieder, wobei $\alpha = 1$ für die Gleichverteilung steht (unter der Voraussetzung, dass $n_x = n_y$) und $\alpha = 0$ für eine reine Besetzung des p_z -Orbitals (siehe Tabelle 5.3).

SnO	n_s	n_p	α	n_{pz}	$n_{px} + n_{py}$
kristallin	1,161	0,839	0,279	0,539	0,300
amorph	1,234	0,766	0,159	0,581	0,185
rot	0,909	1,091	0,136	0,858	0,234

Tabelle 5.3: Elektronenverteilung in kristallinem, amorphem und rotem SnO. Hier steht die rote Modifikation als Vertreter für die Gläser, da sich die Werte sehr ähneln.

Die Daten in Tabelle 5.3 zeigen einen Unterschied zwischen kristallinem und amorphem SnO derart, dass die Elektronenzahl im n_s -Orbital des amorphen SnO größer ist. Zusätzlich ist α (das Verhältnis zwischen äquatorial und axial orientierten p-Elektronen) kleiner, was auf eine stärkere Orientierung in z-Richtung hindeutet. Betrachtet man im Vergleich zum amorphen SnO dessen rote Modifikation, so ist die Elektronenzahl des n_s -Orbitals deutlich kleiner. α weist einen noch kleineren Wert auf und unterstreicht die starke Orientierung in z-Richtung. Im Vergleich zu kristallinem SnO ist sowohl bei der amorphen Modifikation als auch bei der roten Modifikation die p-Elektronenverteilung deutlicher in axialer z-Richtung orientiert. Ein großer Unterschied ist jedoch die Zahl der Elektronen im s-Orbital, die bei der roten Modifikation kleiner ist. Bei einer Hybridisierung wird im Fall des amorphen SnO ein ausgeprägtes s-Orbital mit einem wenig besetzten p-Orbital kombiniert, während bei der

roten Modifikation ein weniger ausgeprägtes s -Orbital mit einem großen p -Orbital kombiniert. Da die Struktur des schwarzen SnO besser bekannt ist und dessen Mössbauerparameter relativ gut mit den hier untersuchten Gläsern übereinstimmt wird im Weiteren hauptsächlich die schwarze SnO-Modifikation zu Vergleichszwecken herangezogen.

Bei den untersuchten Gläsern liegen die Quadrupolaufspaltungen der Sn^{2+} -Ionen im Bereich von 1,89 - 2,01 mm/s und sind damit deutlich größer als in kristallinen oder amorphen SnO (siehe Tabelle 5.2), während die Debye-Temperaturen ungefähr denen im amorphen SnO entsprechen. Die Folgerung daraus ist, dass Sn^{2+} -Ionen im Glas eine asymmetrische Ligandenanordnung als Sn^{2+} -Ionen im amorphen SnO aufweisen. Die etwas kleineren Isomerieverschiebungen (siehe Tabelle 5.2) im Vergleich zum amorphen SnO lässt auf etwas kovalentere Bindungen schliessen. Da die Debye-Temperaturen etwas höher erscheinen als im amorphen SnO, könnte das ein weiterer Hinweis auf kovalentere Bindungen sein, allerdings liegen die Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen für die Debye-Temperaturen. Die sich ergebenden Elektronendichteverteilungen für die hier untersuchten aluminiumfreien Gläser bei Raumtemperatur sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Der Anteil der Elektronen

Glas [†]	δ_1	n_s	n_p	α	n_{pz}	$n_{px} + n_{py}$
N10CSZ	-1,068	1,214	0,786	0,134	0,625	0,168
N16CSZ	-1,083	1,202	0,798	0,140	0,630	0,176
N20CSZ	-1,092	1,188	0,812	0,143	0,637	0,182
N26CSZ	-1,103	1,163	0,837	0,146	0,654	0,191
N20SZ	-1,099	1,191	0,809	0,143	0,646	0,185
N26SZ	-1,094	1,177	0,823	0,145	0,633	0,183

Tabelle 5.4: Elektronenverteilung bei Raumtemperatur für Sn^{2+} -Ionen in Natrium-Silikatgläsern und Natrium-Kalzium-Silikatgläsern.

im s -Orbital wird aus dem mittleren $\langle\delta\rangle$ berechnet und der gesamte p -Anteil folgt aus $n_p = 2 - n_s$. Die Bestimmung von α kann direkt aus den lokalen Informationen mittels δ_1 erfolgen oder aus den mittleren Größen $\langle\delta\rangle$ und $\langle\Delta E_Q\rangle$. Die in Tabelle 5.4 gezeigten Werte für α wurden aus dem lokalen Parameter δ_1 berechnet, wobei die Differenz der lokalen und der gemittelten Werten mit der dritten Nachkommastelle sehr gering sind.

Die Elektronverteilungen zwischen n_s und n_p zeigt deutlich eine Zunahme der p -Anteile mit steigendem Natriumgehalt. Das hier verwendete lokale Bindungsmodell geht immer von zwei Elektronen am Sn^{2+} -Ion aus, so dass sich eine steigende Ionizität durch eine Verschiebung von Elektronendichte aus dem n_s -Orbital in die n_p -Orbitale bemerkbar macht. Das Verhältnis α gibt einen Hinweis auf die sterische Form des Platzes, der mit steigendem α kugelsymmetrischer wird, da das Verhältnis der Elektronendichte zugunsten der äquatorialen p_x und p_y -Orbitale verschoben wird. Wie aus Tabelle 5.4 zu entnehmen, steigt α mit zunehmendem Natriumgehalt an und stützt damit die Vermutung, dass die Sn^{2+} -Plätze im Glas asymmetrischer als im vergleichbaren amorphen SnO sind (vergl. mit Tabelle 5.3).

[†]N $\hat{=}$ mol% Na₂O, C $\hat{=}$ 10 mol% CaO, S $\hat{=}$ (90 - x) mol% SiO₂, Z $\hat{=}$ Sn (mol% siehe Tabelle 5.2)

Mit der bereits erwähnten Abnahme der Isomerieverschiebung für Sn^{2+} -Ionen in den Natrium - Silikatgläsern und in den Natrium - Kalzium - Silikatgläsern bei steigender Natriumkonzentration ist eine leichte Zunahme der Quadrupolaufspaltungen verbunden. Dieser Effekt ist auch bei ternären Silikatgläsern beobachtet worden [101]. Aus den weiter oben bereits genannten Gründen sollte dies auf kovalentere Bindungen hindeuten, allerdings bleiben die Debye-Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Um diese Veränderungen im Sn-O Bindungscharakter zu verursachen, müssen sich die Bindungsverhältnisse zum anderen Bindungspartner des Sauerstoffions ändern, ohne zu einer verstärkten Anbindung an das Glasnetzwerk zu führen. Dies kann durch ein großes wenig polarisierendes Ion verursacht werden, wie für Alkaliionen und Sn^{2+} -halogenide gezeigt wurde [102]. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Zunahme von Netzwerkwandlern, die im Glasnetzwerk nichtverbrückende Sauerstoffionen erzeugen, eine Zunahme dieser Fehlstellen in der unmittelbaren Nähe der $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}_4]^{6-}$ -Einheiten erzeugt. Diese Annahme wird durch die Entwicklung von δ_1 und damit auch α bei steigender Natriumkonzentration gestützt. Die Zunahme von α zeigt, dass die Umgebung durch die Zugabe des Glaswandlers kugelsymmetrischer wird. Das Natrium bricht die SiO-Bindungen auf und die weichere Struktur hat die Möglichkeit sich den strukturellen Vorlieben der Ionen besser anzupassen. Diese Anpassung führt zu uniformeren Umgebungen für die Sn^{2+} -Ionen.

5.3.2 Interpretation der Sn^{4+} -Daten

Betrachtet man die Spektrenparameter für die Sn^{4+} -Ionen (Tabelle 5.2), so ist die Änderung der Isomerieverschiebung ($\sim 0,02$ mm/s) über den hier untersuchten Natriumkonzentrationsbereich von 16 mol% sehr klein. Auch bei den Quadrupolaufspaltungen gibt es innerhalb der Fehlergrenzen keine nennenswerten Veränderungen. Die Quadrupolaufspaltungen liegen in der Nähe des im amorphen SnO_2 gefundenen Wertes. Für die Interpretation ist es wichtig die Eigenschaften des Oxides zu betrachten, dessen Kristallstruktur in Abb. 5.19 dargestellt ist.

Das Sn^{4+} -Ion befindet sich in der Mitte eines verzerrten Oktaeders, entsprechend der Rutilstruktur. Alle Sn-O Bindungsabstände in der x-y Ebene haben den gleichen Bindungsabstand, allerdings sind die Bindungswinkel zwischen den Sn-O Bindungen in dieser Ebene mit 78° und 102° von 90° verschieden. Die Sn-O Abstände in z-Richtung sind 2% größer als in der äquatorialen Ebene [109]. Diese Struktur erzeugt einen elektrischen Feldgradienten in z-Richtung. Wie in Tabelle 5.2 dargestellt, ist die Quadrupolaufspaltung im amorphen SnO_2 deutlich größer als im kristallinen Material. Die Größe der Änderung deutet darauf hin, dass eine axiale Längenänderung in z-Richtung im amorphen SnO_2 dafür verantwortlich sein könnte. Eine Änderung der Winkelverteilung in der x-y Ebene könnte ebenfalls die Quadrupolaufspaltung verändern, allerdings hat eine Bindungslängenänderung einen größeren Einfluss auf die Quadrupolaufspaltung, wie am Beispiel des Malayit [108] gut dokumentiert ist (Tabelle 5.5).

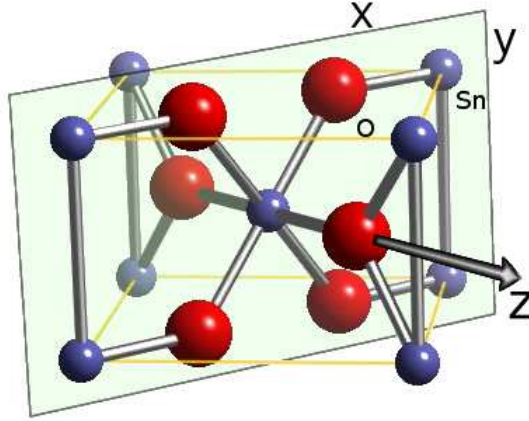


Abbildung 5.19: Modell der Kristallstruktur von SnO_2 . Das Sn^{4+} -Ion befindet sich in der Mitte eines verzerrten Oktaeders.

Die Isomerieverschiebung ist im amorphen SnO_2 größer als im kristallinen Material. Dies ist eine Folge der größeren Bindungsabstände, da die Sauerstoffionen dadurch weniger s-Elektronendichte am Sn-Ion abziehen. Eine kovalentere Bindung scheidet als ebenfalls mögliche Erklärung aus, da die Debye-Temperatur im Vergleich zum kristallinen Material (Tabelle 5.1) sinkt [97].

Im Gegensatz zu Sn^{2+} -Ionen zeigen Sn^{4+} -Ionen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Isomerieverschiebung und der Elektronegativität des Bindungspartners, respektive der Ionizität der Bindung. Der Bereich fängt für K_2SnF_6 [108] mit einer Isomerieverschiebung von $-0,39 \text{ mm/s}$ für eine fast vollständig ionisierte Bindung an und reicht bis $1,55 \text{ mm/s}$ für SnI_4 [67] mit einer nahezu vollständig kovalenten Bindung. Die negativen Werte für die Isomerieverschiebung der Gläser zeigen, dass die Sn^{4+} -Ionen in den untersuchten Gläsern stark ionische Bindungen aufweisen. Die deutlich kleineren Debye-Temperaturen der Sn^{4+} -Ionen im Glas im Vergleich zu kristallinem SnO_2 passen zu dieser Deutung.

Zur Berechnung von δ von Sn^{4+} haben LEES und FLINN unter der Annahme von $n_s = n_p/3$ ($n_s = n_{px} = n_{py} = n_{pz}$) Gl. 5.7 sowohl nach n_s , als auch nach n_p umgestellt [94]

$$\delta = -0,38 + 3,01 n_s - 0,71 n_s^2, \quad (5.31)$$

$$n_s = 2,1197 - \sqrt{(3,9580 - 1,4085 \cdot \delta)}, \quad (5.32)$$

$$\delta = -0,38 + 1,003 n_p - 0,078 n_p^2, \quad (5.33)$$

$$n_p = 6,3591 - \sqrt{(35,6223 - 12,6761 \cdot \delta)}. \quad (5.34)$$

Die Isomerieverschiebung lässt sich nach LEES und FLINN näherungsweise durch die Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi_P$ ausdrücken [94]

$$\delta = 1,92 - 0,795 \Delta\chi_P - 0,1775 (\Delta\chi_P)^2, \quad (5.35)$$

$$\Delta\chi_P = -2,24 + \sqrt{(15,837 - 5,63 \cdot \delta)}. \quad (5.36)$$

Material	Isomerieverschiebung (mm/s)	Quadrupolauf- spaltung (mm/s)	Θ_D (K)	Ref.
K_2SnF_6	-0,39			[35]
Float-Glas	-0,20 - -0,11	0,41 - 0,58	230 - 283	[103]
Float-Glas	-0,27 - -0,26	0,39 - 0,43	—	[104]
Float-Glas (15 Gew% SnO)	-0,20	0,48	364	[105]
Natrium-Silikate (2 - 10 Gew% SnO ₂)	-0,27 - -0,22	0,5	232 - 308	[106]
Boratgläser	-0,21 - -0,04		259	[88, 107]
Malayite	-0,07	1,45	410	[108]
SnO ₂ kristallin	+/-0,00	0,45	313	[97]
SnO ₂ amorph	+0,13	0,70	243	[97]
SnI ₄	+1,55			[67]

Tabelle 5.5: Typische Mössbauerparameter für Sn^{4+} aus der Literatur, relativ zu $BaSnO_3$.

Die von FLINN [94] angegebene Elektronegativität für Sn beträgt 1,9. Es existieren allerdings viele Substanzen, bei denen eine bessere Übereinstimmung mit 1,7 für bereits tabellierte Werte erzielt wird. Dies ist der Fall für Ionen bei denen das Sn-Ion Bestandteil des negativen Ions ist, wie z. B. für SnF_6^{2-} oder $Sn(SO_4)_2$. Die Methode, Elektronegativitäten aus Isomerieverschiebungen zu berechnen ist allerdings nicht immer zuverlässig, besonders bei gemischten Verbindungen, wie z. B. Gläsern.

Werden die Elektronegativitätsdifferenzen der Sn^{4+} -Ionen zu ihren Bindungspartnern betrachtet (siehe Tabelle 5.6) zeigt sich, dass diese innerhalb des Fehlers von $\sim \pm 0,12$ konstant bleibt. Für Aussagen über Änderungen der Bindung und der Bindungspartner zueinander ist eine Betrachtung der Elektronegativitäten zu unscharf.

Aufgrund der Quadrupolaufspaltungen der Sn^{4+} -Ionen im Glas, die zwischen den beiden Grenzfällen für das amorphe bzw. kristalline SnO₂ liegen und einer wohlbekannten Präferenz der Sn^{4+} -Ionen für oktaedrische Umgebungen [110], kann man auch bei den untersuchten Gläsern von einer oktaedrischen Umgebung für Sn^{4+} -Ionen ausgehen, die sich wahrscheinlich an die im SnO₂ anlehnt. Für die stark ionische Ausprägung der Bindungen und die relative Unabhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Na^+ -Ionenkonzentration im Glas ergeben sich zwei mögliche Erklärungen. In beiden Fällen muss sich auf der gegenüberliegenden Seite einer der Sn-O-Bindungen ein stark polarisierendes Ion befinden. Die relative Unempfindlichkeit gegenüber der Na^+ -Konzentration und die gleichbleibenden Debye-Temperaturen deuten auf eine kaum veränderte Umgebung: Einmal könnte das Gegenion ein Si-Ion sein. Da Si ein Netzbildner ist, wären die Sn^{4+} -Ionen durch eine Umgebung von SiO₄-Tetraedern weitgehend von anderen Einflüssen abgeschirmt. Eine an-

Material	n_s	$n_p = 3 n_s$	$n_s + n_p$	$\Delta\chi_p$ (Pauling)
K ₂ SnF ₆	≈ 0	≈ 0	≈ 0	2,00
N10CSZ5	0,040	0,119	0,159	1,92
N16CSZ5	0,040	0,121	0,162	1,92
N20CSZ5	0,045	0,136	0,182	1,91
N26CSZ5	0,050	0,151	0,202	1,90
N20SZ5	0,033	0,100	0,134	1,93
N26SZ5	0,044	0,132	0,175	1,91
SnO ₂ (kristallin)	0,130	0,391	0,521	1,74
SnO ₂ (amorph)	0,177	0,530	0,707	1,65
Malayait	0,106	0,317	0,423	1,79
SnI ₄	0,787	2,362	3,149	0,43

Tabelle 5.6: Elektronegativitäten und Elektronenverteilungen der Sn⁴⁺-Ionen für die hier untersuchten aluminiumfreien Gläser und einige Literaturbeispiele. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 5.31 - 5.36.

dere Erklärung wäre eine Umgebung, in der sich bevorzugt Na⁺-Ionen sammeln und daher eine weitere Erhöhung der Na⁺-Konzentration ebenfalls keinen größeren Einfluss ausübt. Die in diesen Untersuchungen niedrigste Natriumkonzentration betrug 10 mol%, während die Zinngesamtkonzentration nicht 5 mol% überschritt. Für die zweite Erklärung spricht, dass Sn⁴⁺ in reinem SiO₂-Glas nahezu unlöslich ist [110]. Dies dürfte an der Präferenz der Sn⁴⁺-Ionen für oktaedrische Koordinationen liegen, die innerhalb einer überwiegend tetraedrischen Umgebung, wie im SiO₂, aus sterischen Gründen nur schwer zu realisieren ist. Der Netzwerkwandler Na⁺ weicht das SiO₂-Netzwerk in der Umgebung der Sn⁴⁺-Ionen auf, das daraufhin die Möglichkeit hat in oktaedrischer Form koordiniert zu werden. Die schwache Anbindung einer solchen [Sn^{IV}O₆]-Einheit an das Glasnetzwerk stellt eine gute Erklärung für die niedrigen Debye-Temperaturen dar. Die konstanten ΔEN -Werte (siehe Tabelle 5.6) deuten ebenfalls auf eine bereits bei 10 mol% Natriumoxid von vielen Alkaliionen umgebene [Sn^{IV}O₆]-Einheit, die bei weiterer Natriumzugabe kaum weiteren Strukturveränderungen in ihrer Nähe ausgesetzt ist.

5.4 Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung

Nach LEES und FLINN [95] kann die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung durch verschiedene Beiträge beeinflusst werden: einen Beitrag der chemischen Bindung (siehe Gleichung 5.37), den Dopplereffekt zweiter Ordnung (SOD[†]), eine Änderung des atomaren Volumens aufgrund thermischer Ausdehnung und die teilweise Bevölkung von

[†]Abkürzung für Second Order Dopplershift

angeregten elektronischen Zuständen durch thermische Anregung,

$$\delta = \delta_c + \delta_{SOD} + \delta_T + \delta_{Anreg} \quad . \quad (5.37)$$

Der SOD kann im Rahmen des Debye-Modells nach folgender Gleichung abgeschätzt werden [111]:

$$\delta_{SOD}(T) \approx - \left(\frac{3k}{2Mc} \cdot T \right) \cdot \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \right] \quad . \quad (5.38)$$

Der Vorfaktor hat für Sn einen Wert von $3,496 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Bei Materialien mit kleiner Debye-Temperatur kann die Korrektur bereits bei Raumtemperatur vernachlässigt werden [94]. Da die Messungen bei Temperaturen deutlich oberhalb der Debye-Temperatur durchgeführt wurden, kann Gl. 5.38 für den Hochtemperaturfall vereinfacht werden,

$$\delta_{SOD}(T) \approx - \left(\frac{3kT}{2Mc} \right) = -3,496 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad T \gg \Theta_D \quad . \quad (5.39)$$

Die Größe der Volumenänderung des Atoms aufgrund der thermischen Ausdehnung ist vergleichbar der durch Druck (in diesem Fall $\sim 30 \text{ kbar}$ [94]) verursachten, und ist generell sehr klein ($\sim \pm 0,01 \text{ mm/s}$ bei β -Sn von $77 - 295 \text{ K}$ [112]), bei nicht festgelegtem Vorzeichen. Dies resultiert daraus, dass eine generelle Zunahme der Elektronendichte am Kernort durch das zunehmende Volumen des Atoms, durch Änderungen im Bindungscharakter von s in Richtung p mehr als kompensiert werden kann. Die dabei wirkenden Abschirmungseffekte können zu einer Abnahme der Elektronendichte am Kernort führen.

Rothberg *et al.* [112] haben als dritten Effekt die Änderung der elektronischen Besetzung aufgrund thermischer Anregung untersucht. Die Größe des Effektes liegt mit $\sim 0,01 \text{ mm/s}$ in der Größenordnung wie die Volumenänderung des Atoms aufgrund thermischer Ausdehnung. Da beide Effekte dazu neigen sich gegenseitig zu kompensieren [87], kann die Isomerieschiebung wie folgt vereinfacht werden:

$$\delta = \delta_c + \delta_{SOD} \quad . \quad (5.40)$$

Für Raumtemperatur wird δ durch Gl. 5.7 in Abhängigkeit von n_s und n_p beschrieben. Für ein ideales Sn^{4+} -Ion ($n_s = n_p = 0$) ergibt sich nach Gl. 5.7:

$$\delta(\text{Sn}_{\text{ideal}}^{4+}) = -0,38 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} = \mathbf{C} + \delta_{SOD}^\dagger \quad . \quad (5.41)$$

Mit Hilfe von Gl. 5.39 ergibt sich \mathbf{C} zu $\mathbf{C} = -0,266 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Differenz $\delta - \delta(\text{Sn}_{\text{ideal}}^{4+})$ (siehe Abb. 5.20) hängt nur von den Valenzelektronenzahlen n_s und n_p ab:

$$\delta - \delta(\text{Sn}_{\text{ideal}}^{4+}) = f(n_s, n_p) = 3,01 n_s - 0,20 n_s^2 - 0,17 n_s n_p \quad . \quad (5.42)$$

[†]Hierbei wurde angenommen, dass δ_{SOD} nicht von Θ_D abhängt; im vorliegenden Fall $\Theta_D(\text{Sn}^{4+}) \approx 270 \text{ K}$ und $\Theta_D(\text{Sn}^{2+}) \approx 184 \text{ K}$ schätzt man einen hierdurch verursachten Fehler von $< 0,01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ab, was vernachlässigbar ist.

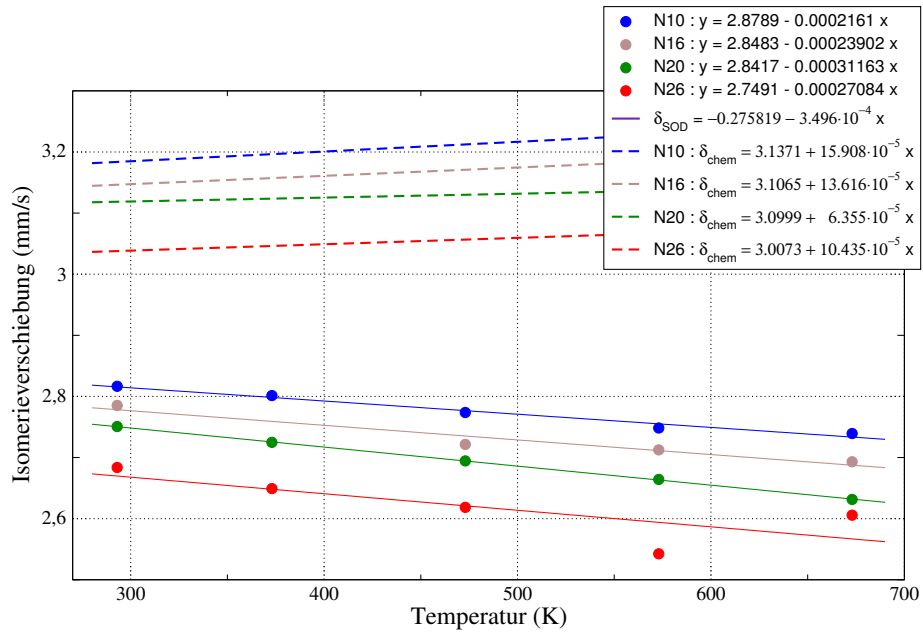


Abbildung 5.20: Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{2+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ Glases. Z. B. gibt N10 die Konzentration von Na_2O zu 10 mol% an.

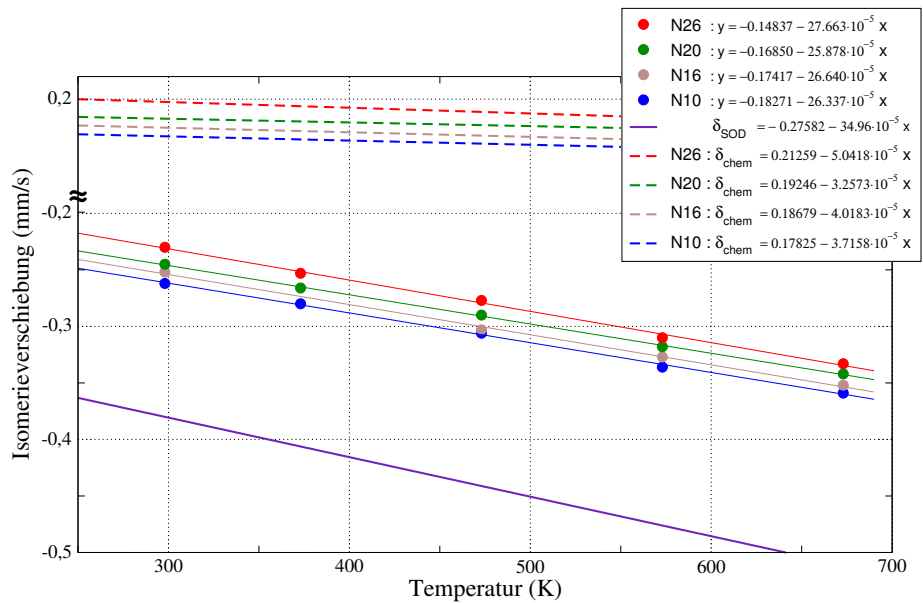


Abbildung 5.21: Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ Glases.

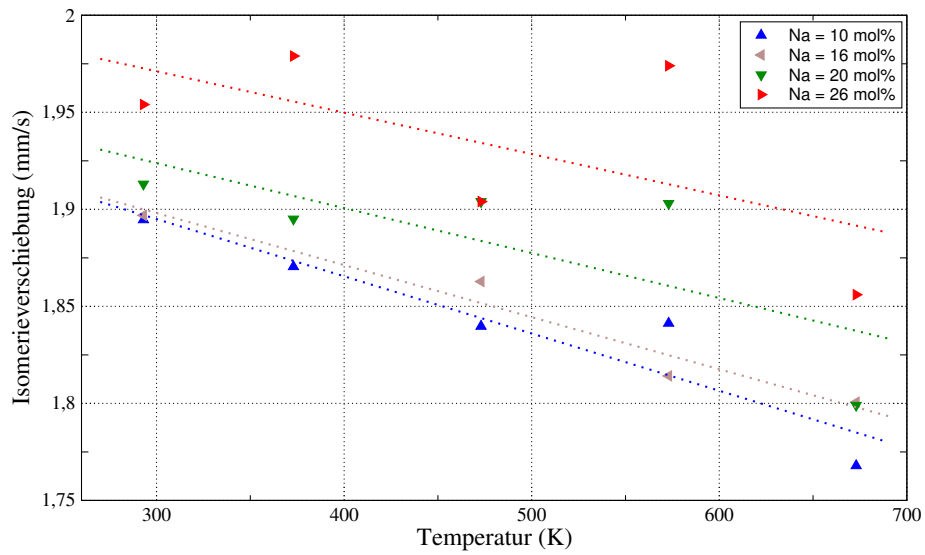


Abbildung 5.22: Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Sn^{2+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90 - x)\text{SiO}_2$ Glases.

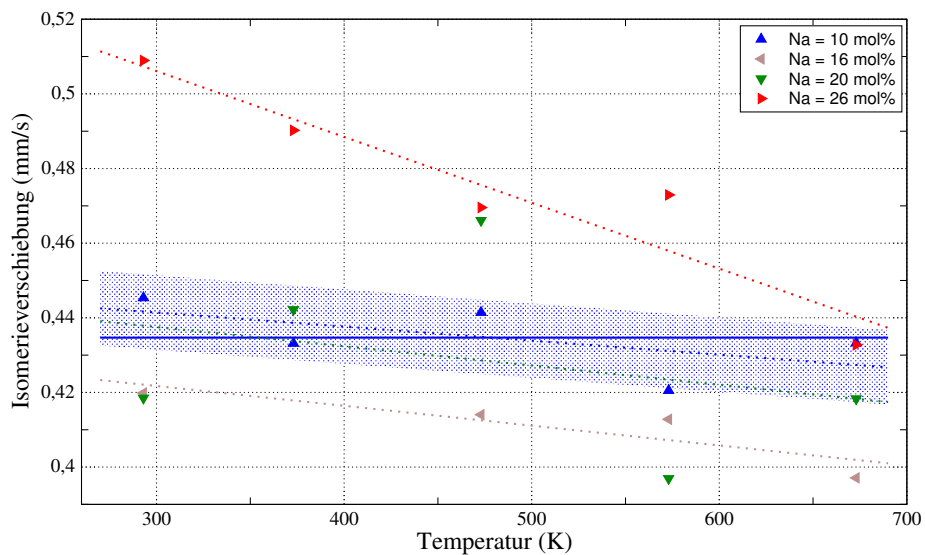


Abbildung 5.23: Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Sn^{4+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90 - x)\text{SiO}_2$ Glases.

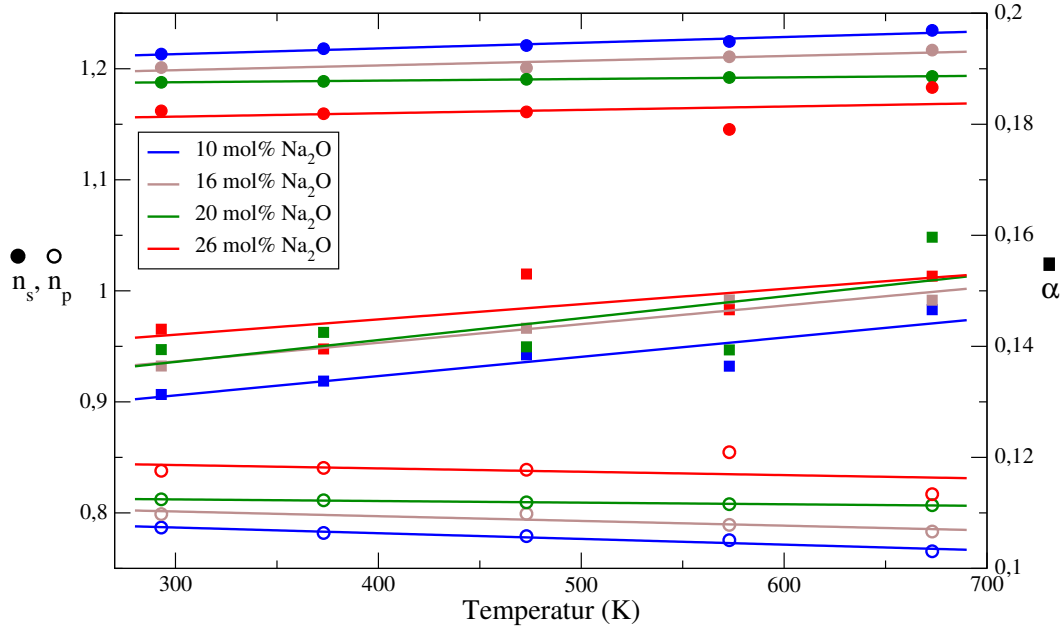


Abbildung 5.24: Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenzahlen n_s , n_p und des Verhältnisses zwischen axialen und äquatorialen Elektronen α bei Sn^{2+} in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ Glases.

Mit $n_s + n_p = 2$ (für Sn^{2+}) kann hieraus n_s und n_p als Funktion der Temperatur bestimmt werden (siehe Abb. 5.24). Aus der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (Abb. 5.22) kann mit Hilfe der modifizierten Gl. 5.22 der Parameter α bestimmt werden, der das Verhältnis der äquatorialen und axialen Elektronenzahlen entsprechend Gl. 5.13 angibt:

$$\delta_{\text{Sn}^{2+}} \cong -3,496 \cdot 10^{-4} \cdot T + 4,944 - 0,729 \cdot \frac{2\alpha + 1}{1 - \alpha} \Delta E_Q \quad (5.43)$$

Nach Abb. 5.24 zeigt sich ein leichter Trend nachdem α mit zunehmender Temperatur größer wird. Dies entspricht einer Zunahme des axialen Anteils mit steigender Temperatur, was auf eine zunehmend isotropere Umgebung des Ions hindeutet.

Die in dieser Arbeit bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Isomerieverschiebungen sind in den Abbildungen 5.25 und 5.26 für Sn^{4+} respektive Sn^{2+} -Ionen in den untersuchten Gläsern dargestellt.

Die Sn^{4+} -Ionen in $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{SiO}_2$ -Gläsern zeigen, wie zu erwarten, für die verschiedenen Na^+ -Konzentrationen keine unterschiedlichen Steigungen. Allerdings liegt die Steigung mit $\sim 2,66 \cdot 10^{-4} \pm 0,12 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 25% niedriger als die aufgrund des SOD zu erwartende von $3,496 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Bei den Sn^{2+} -Ionen (Abb. 5.26) hingegen ist die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung auch von der Na^+ -Konzentration im Glas abhängig, obwohl die Debye-Temperaturen der einzelnen Gläser fast identische Werte aufweisen. Die Steigungen bewegen sich

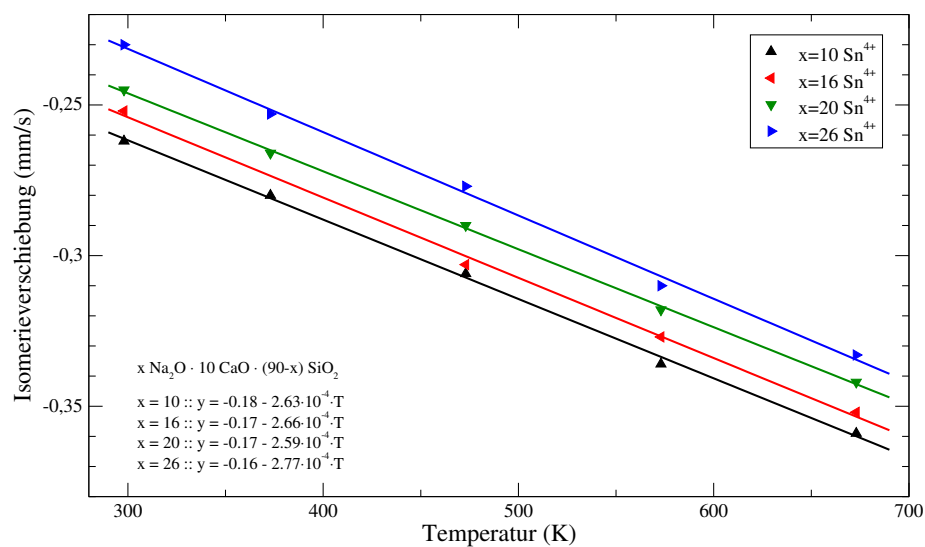


Abbildung 5.25: Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+} bei verschiedenen Na-Konzentrationen.

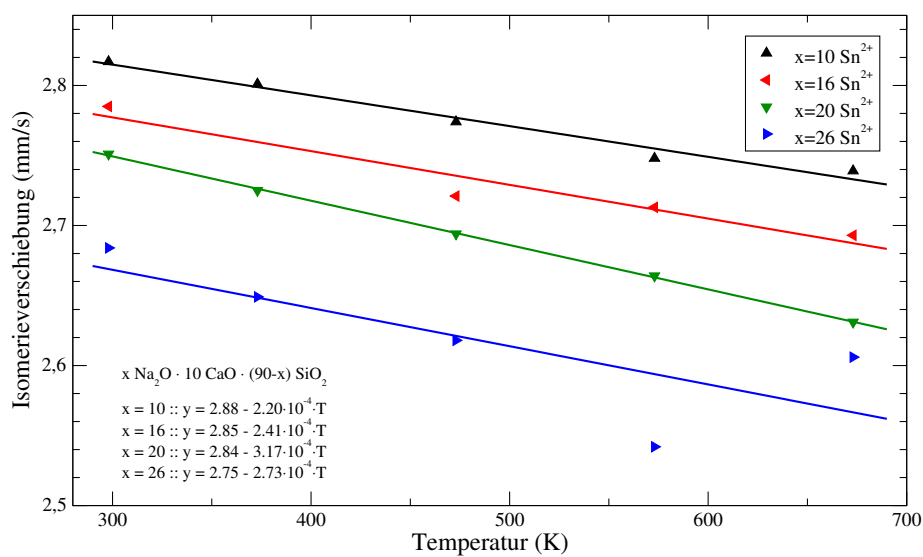


Abbildung 5.26: Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{2+} bei verschiedenen Na-Konzentrationen.

in einem Bereich von $2,20 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (10 Na₂O · 10 CaO · 80 SiO₂; 37% Abweichung vom idealen Wert) bis $3,17 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (20 Na₂O · 10 CaO · 70 SiO₂; Abweichung <10%), allerdings schwanken die Daten für die Probe mit 26 mol% Na₂O stark, so dass diese Steigung mit großen Fehlern behaftet ist.

Die Zuordnung dieser Abweichung zu einem Beitrag der Temperaturabhängigkeit ist in der Literatur nicht abschliessend geklärt. Es gibt die Deutung, dass der chemische Beitrag δ_c konstant bleibt und die Abweichung durch eine effektive Masse M im SOD erklärt wird. Eine andere Deutung erklärt Abweichungen der Temperaturabhängigkeit über den chemischen Beitrag und sieht den SOD als allein temperaturabhängig an. Im folgenden werden beide Deutungen diskutiert.

Nach Flinn [94] kann die in Gleichung 5.39 auftretende Masse durch die Bindung zu Nachbaratomen variieren. Danach wäre die effektive Masse für Sn⁴⁺-Ionen größer als das Atomgewicht von ¹¹⁹Sn, was auf starke Bindungen zu den Nachbar-Sauerstoffatomen deutet, die sich nicht mit der Na⁺-Konzentration ändern. Bei den Sn²⁺-Ionen ist die effektive Masse bei kleinen Na⁺-Konzentrationen groß (größer als für Sn⁴⁺) und nimmt mit steigender Na⁺-Konzentration ab, bis bei 26 mol% nahezu der Wert für $M_{\text{Sn}^{4+}}$ erreicht ist.

Der chemische Beitrag δ_c ändert sich, wenn sich die Umgebung des betrachteten Ions ändert. Eine erhöhte Temperatur verursacht stärkere Schwingungen, die dazu führen, dass verzerrte Umgebungen im Mittel uniformer erscheinen. Dies ist um so stärker der Fall, je mehr eine Umgebung verzerrt ist. Bei einer kleineren als der theoretisch erwarteten Steigung muss der chemische Anteil δ_c mit der Temperatur gewachsen sein. Da die Abweichung zwischen der gemessenen und der erwarteten Steigung mit höheren Natriumgehalten geringer wird, bedeutet dies auf eine zunehmend uniformere Umgebung des Sn²⁺-Ions hin, die durch die Netzwerk aufweichende Wirkung des Natriums hervorgerufen wird.

Beide Deutungen sind in der Lage die Beobachtungen zu erklären, wobei sich die Deutung mit variablem chemischen Beitrag besser mit den bereits vorgetragenen Argumenten und den Schlussfolgerungen aus dem steigendem α deckt. Die Sn⁴⁺-Ionen zeigen kaum eine Abhängigkeit von der Na⁺-Konzentration, während die Sn²⁺-Ionen vermutlich eine große räumliche Nähe zu den, durch die Na⁺-Ionen verursachten, Strukturänderungen aufweisen; anderenfalls wäre der Einfluss auf die der Sn²⁺-Ionen nicht so groß. Die Frage, ob Sn⁴⁺-Ionen von einer „Natriumhülle“ umgeben sind, die dem Sn-Ionen im tetraedrischen Netzwerk einen oktaedrischen Platz ermöglichen oder ob die Umgebung der Sn⁴⁺-Ionen völlig natriumarm ist und direkt von Si-Ionen koordiniert wird, lässt sich allein durch die thermische Isomerieverschiebung nicht entscheiden.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ist nicht besonders ausgeprägt und liegt bei Sn⁴⁺-Ionen (Abb. 5.23) teilweise innerhalb der Meßfehler. Trotzdem zeigt ein schwacher Trend eine Abnahme der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Temperatur, dieser Trend ist für die Sn²⁺-Ionen (Abb. 5.22) deutlicher ausgeprägt. Die Abnahme der Quadrupolaufspaltung mit der Temperatur deutet auf eine zunehmend gleichförmige Umgebung der Sn-Ionen, wie sie durch Mittelung aufgrund der schnelleren Teilchenbewegung zu erwarten ist. Interessanterweise zeigt das Glas mit der höchsten Natriumkonzentration für beide Sn-Spezies eine andere Steigung als die anderen Gläser.

5.5 Einfluss des Debye-Waller-Faktors

Bei der Bestimmung der $N_{(\text{Sn}^{2+})}/N_{(\text{Sn}^{4+})}$ -Verhältnisse müssen die Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Ionen berücksichtigt werden, da Sn^{2+} und Sn^{4+} deutlich verschiedene Debye-Temperaturen aufweisen. Nach Gl. 2.15 lassen sich aus den Debye-Temperaturen die Debye-Waller-Faktoren berechnen. Für die Sn^{2+} -Ionen bei Raumtemperatur ist $f_D \approx 0,203$ und für Sn^{4+} gilt $f_D \approx 0,484$. Bei gleicher Konzentration beider Ionen in einem Festkörper sind die Subspektrienfläche I von Sn^{2+} nur ca. halb so groß wie von Sn^{4+} . Die korrekten Teilchenzahlen N erhält man aus:

$$\frac{N_{(\text{Sn}^{2+})}}{N_{(\text{Sn}^{4+})}} = \frac{I_{(\text{Sn}^{2+})}}{I_{(\text{Sn}^{4+})}} \cdot \frac{f_D(\text{Sn}^{4+})}{f_D(\text{Sn}^{2+})} \quad (5.44)$$

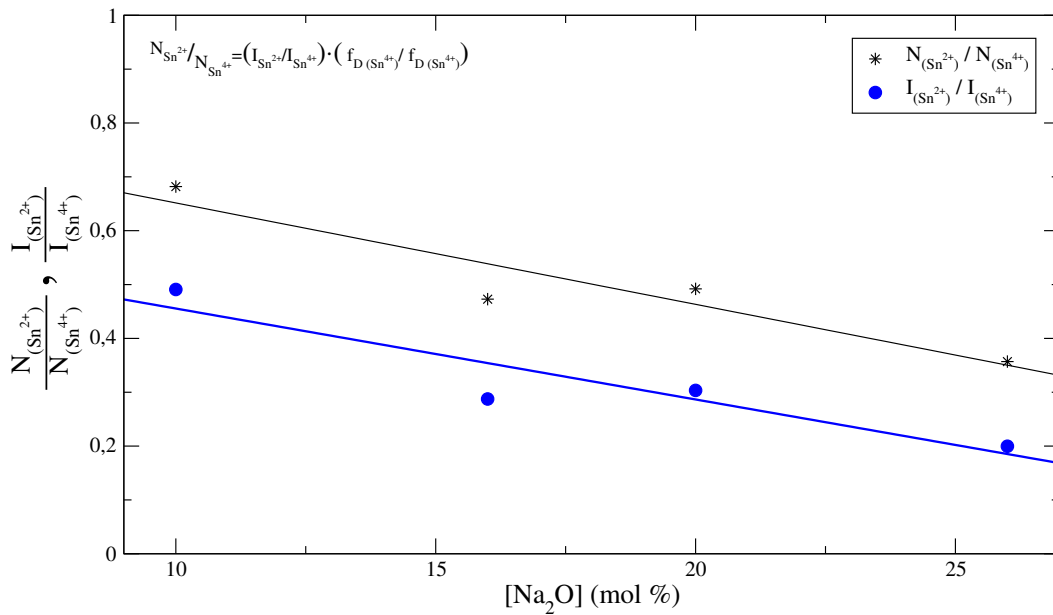


Abbildung 5.27: Vergleich der Verhältnisse der integralen Intensitäten mit dem Teilchenzahlverhältnis $N_{\text{Sn}^{2+}}/(N_{\text{Sn}^{4+}} + N_{\text{Sn}^{2+}})$.

In Abb. 5.27 ist das Stoffmengenverhältnis von Sn^{2+} und Sn^{4+} dargestellt. Bei kleinen Na^+ -Konzentrationen liegen rund 40% der Zinnionen als Sn^{2+} und 60% als Sn^{4+} vor, mit steigendem Natriumgehalt steigt der Sn^{4+} -Anteil bis auf knapp 70% an. Die Ursache für diese Verschiebung könnte in den sich ändernden Herstellungsbedingungen (Viskosität, Schmelzpunkt, Glaskonzentration) für die Gläser liegen, die an die Glaszusammensetzung angepasst werden müssen. Eine eindeutige Zuordnung ist allerdings nicht möglich.

5.6 Aluminium-haltige Kalk-Natron-Silikat-Gläser

Für Gläser mit der Zusammensetzung $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74 - x)\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ finden sich je nach Herstellungsbedingungen sehr unterschiedliche Sn^{2+} -Gehalte, die bei hohen Temperaturen vermessene Probe $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ enthielt für die Bestimmung einer Debye-Temperatur zu wenig Sn^{2+} (Abb. 5.28), daher werden für diese Glassorte keine Sn^{2+} -Daten diskutiert.

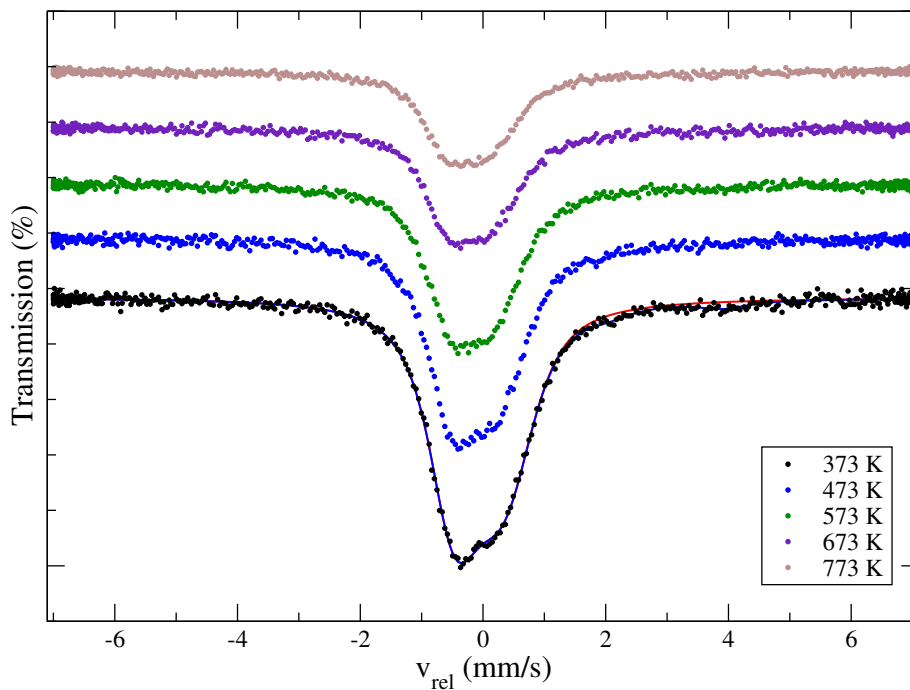


Abbildung 5.28: Spektren der Probe $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Sn^{2+} -Anteil lässt sich an der rechten Seite als Differenz zwischen der Summenkurve (Sn^{4+} -Fläche + Sn^{2+} -Fläche, blau) und der Sn^{4+} -Subspektrenkurve (rot) erahnen. Deutlich ist ebenfalls die Asymmetrie des Sn^{4+} -Subspektrums, die mit steigender Temperatur abnimmt. Die Debye-Temperatur von Sn^{4+} liegt mit $\Theta_D = 255 \pm 5 \text{ K}$ (Abb. 5.29) deutlich unter den Werten der Aluminium-freien Gläser (vergl. Tabelle 5.1) die typischerweise bei $\sim 270 \text{ K}$ liegen.

Betrachtet man den Einfluss der Al^{3+} -Konzentration auf die Isomerieverschiebung von Sn^{4+} -Ionen (Abb. 5.30) bei Raumtemperatur, so zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit. Je höher die Al^{3+} -Konzentration (siehe Tabelle 5.7), desto positiver die Isomerieverschiebung und desto größer ist die s-Elektronendichte am Kernort des Sn^{4+} -Ions (siehe Tabelle 5.8).

Die in Abb. 5.30 gezeigte gestrichelte Linie zeigt die Regressiongerade über alle vier Konzentrationen und beschreibt die Zusammenhänge nicht so gut wie die durchgezogene Linie.

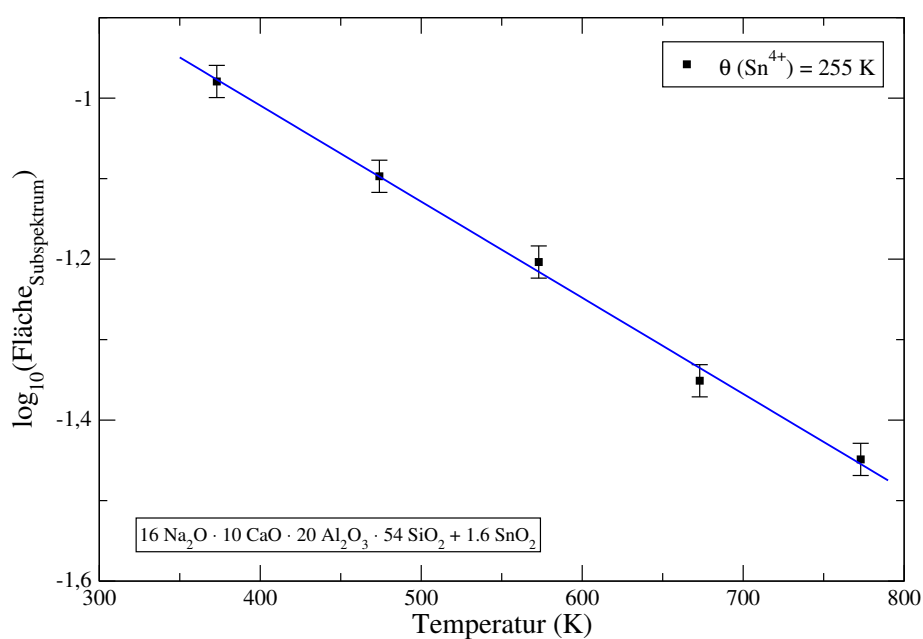


Abbildung 5.29: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten von Sn^{4+} -Ionen in Glas der Zusammensetzung $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2 + 1,6\text{SnO}_2$.

Glaszusammensetzung (mol%)	Dotierung SnO_2 (mol%)	Isomeriever-schiebung (mm/s) Sn^{2+} // Sn^{4+}	Quadrupolauf-spaltung (mm/s) Sn^{2+} // Sn^{4+}
$16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$	2,5	2,79 // -0,25	1,90 // 0,45
$16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 69\text{SiO}_2$	0,5	2,79 // -0,23	1,92 // 0,42
$16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$	0,5	2,80 // -0,14	2,02 // 0,62
$16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$	1,6	2,99* // -0,05	1,90* // 0,79

Tabelle 5.7: Mössbauerparameter und Dotierung der hier untersuchten aluminiumhaltigen Gläser $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74 - x)\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$ $x = 0, 5, 15, 20$. * $\hat{=}$ geschätzte Werte.

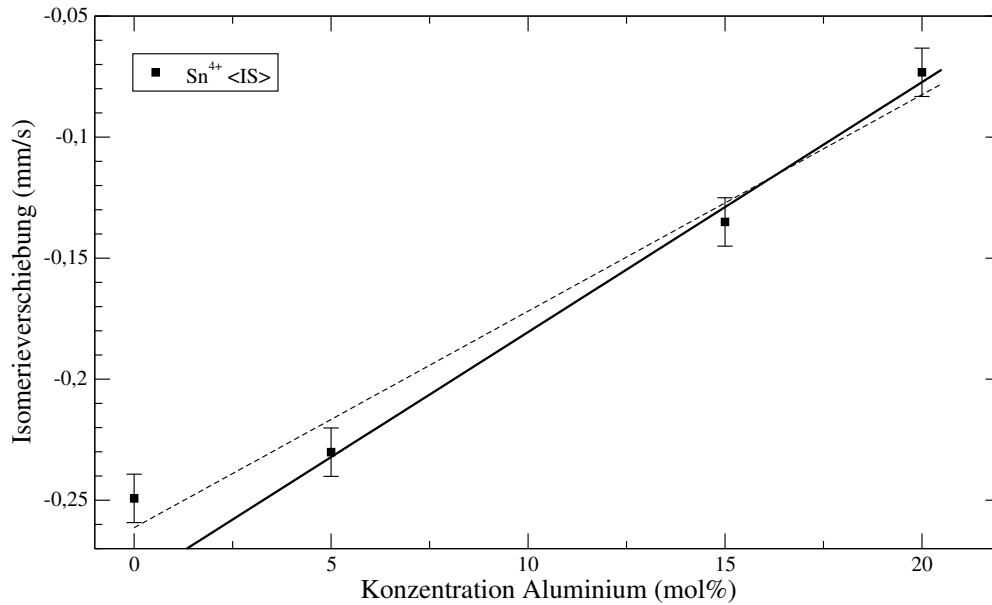


Abbildung 5.30: Die Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+} -Ionen vom Al^{3+} -Gehalt bei Raumtemperatur in Gläsern folgender Zusammensetzung: $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74 - x)\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$

Für diese zeigt sich eine sehr gute lineare Abhängigkeit mit der Aluminiumkonzentration, wenn nur die aluminiumhaltigen Proben berücksichtigt werden.

Die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Al^{3+} -Konzentration bei Raumtemperatur ist ebenfalls deutlich ausgeprägt (Abb. 5.31). Mit steigender Al^{3+} -Konzentration steigt auch die Quadrupolaufspaltung und zeigt einen zunehmenden elektrischen Feldgradienten an. Hier zeigt sich noch deutlicher als bei der Isomerieverschiebung, dass ein linearer Zusammenhang für die aluminiumhaltigen Proben existiert (durchgezogene Linie).

Glas [†]	n_s	$n_p = 3n_s$	$n_s + n_p$	$\Delta\chi_P$
NCA5SZ5	0,050	0,151	0,202	1,90
NCA15SZ5	0,083	0,249	0,332	1,84
NCA20SZ5	0,113	0,341	0,454	1,77

Tabelle 5.8: Elektronegativitätsdifferenz für Sn^{4+} -Ionen in aluminiumhaltigen Gläsern bei Raumtemperatur.

Wird die Zahl der s-Elektronen am Sn^{4+} bestimmt (siehe Tabelle 5.8), so ergibt sich ein deutlicher Anstieg. Dies könnte als eine Zunahme der Kovalenz gedeutet werden. Die Debye-Temperatur ist allerdings nicht angestiegen, wie es für steigende Kovalenz zu erwarten gewesen wäre, sondern um ca. 20 K auf ~ 255 K leicht gefallen. Die gleichzeitige Zunahme der

[†]N $\hat{=}$ 16 mol% Na_2O , C $\hat{=}$ 10 mol% CaO , A $\hat{=}$ mol% Al_2O_3 , S $\hat{=}$ (74 - x) mol% SiO_2 , Z $\hat{=}$ Sn (mol% siehe Tabelle 5.2)

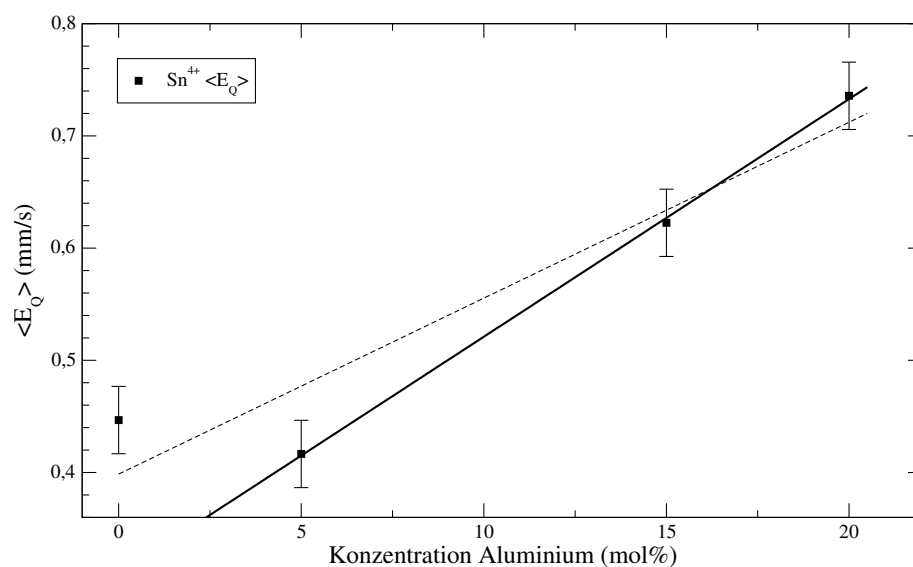


Abbildung 5.31: Die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Sn^{4+} -Ionen vom Al^{3+} -Gehalt bei Raumtemperatur in Gläsern folgender Zusammensetzung $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74 - x)\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$

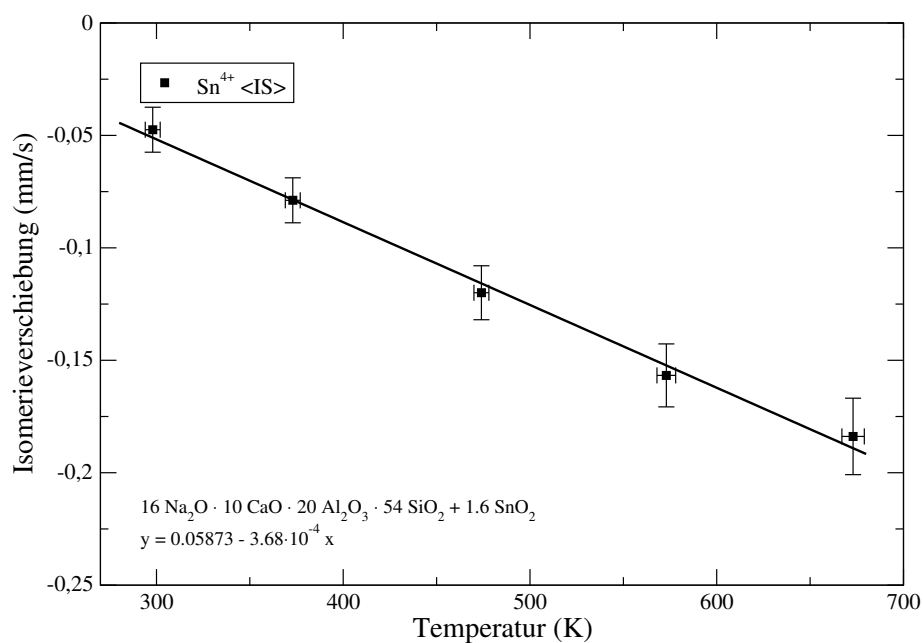


Abbildung 5.32: Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung von Sn^{4+} -Ionen in einem aluminiumhaltigen Glas der Zusammensetzung $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2 + 1,6\text{SnO}_2$.

Quadrupolaufspaltung deutet auf eine direkte Nachbarschaft zwischen Sn^{4+} -O und Al^{3+} -Ionen, da wahrscheinlich Al auf der Gegenseite der Sn-O-Bindung liegt und die Bindung Sn-O schwächt. Die geschwächte Bindung resultiert aus einer größeren Bindungslänge, die zu einer Vergrößerung des elektrischen Feldgradienten führen sollte und damit zu steigenden Quadrupolaufspaltungen. Zu dieser Modellvorstellung passen auch steigende Isomerieverschiebungen, da durch die Schwächung einer Sn-O Bindung auch die Ionizität der Sn^{4+} -Umgebung gesenkt würde. Die Festigkeit mit der das Sn^{4+} gebunden ist, würde ebenfalls geringer und erklärt damit die kleinere Debye-Temperatur. Die in diesem Zusammenhang ebenfalls interessante Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung (Abb. 5.32) zeigt einen Wert von $3,68 \cdot 10^{-4} \pm 0,16 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und entspricht damit innerhalb der Fehlergrenzen dem Erwartungswert von $3,496 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Im Vergleich mit den Werten für Sn^{4+} in nicht Aluminium-haltigen Gläsern hat die effektive Masse abgenommen und widerspricht somit der vorgeschlagenen lokalen Struktur nicht. Unter diesen Voraussetzungen kann die Anpassung der Sn^{4+} -Peaks in den Mössbauerspektren mit dem gleichen Fitansatz (Gl. 5.2) erfolgen, wie für die Sn^{2+} -Ionen. Die Anpassung mit diesem Modell ermöglicht die sehr gute Beschreibung der Asymmetrie von Sn^{4+} mit nur einem Subspektrum (siehe Abb. 5.33).

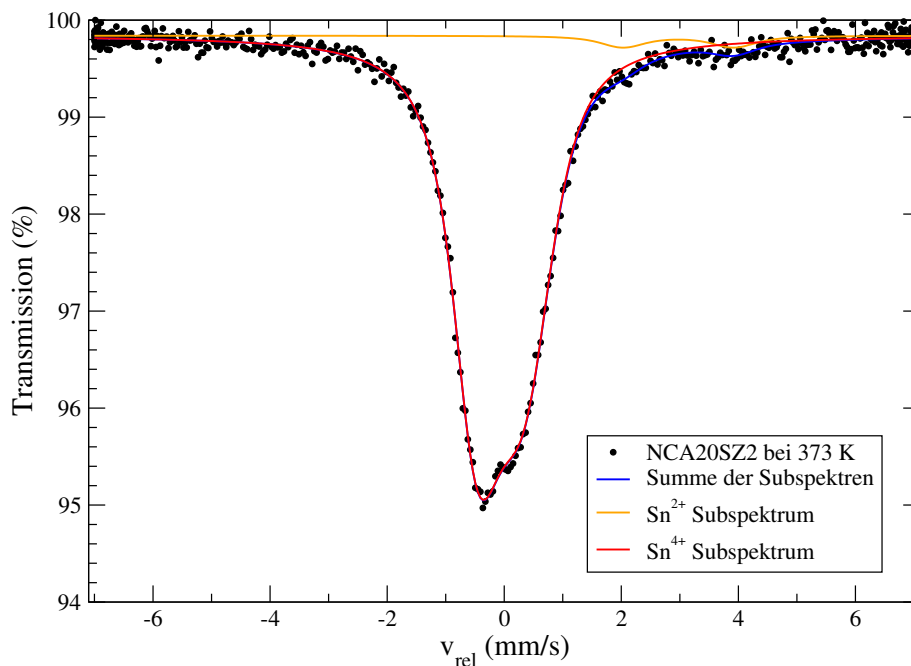


Abbildung 5.33: Fit des Mössbauerspektrums von $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ mit dem Fit-Ansatz nach Gleichung 5.2.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Der Einfluss der mechanischen Aktivierung mit WC-Mahlwerkzeugen auf Fe^{2+} -haltige Spinelle zeigt interessante Parallelen zwischen den hier untersuchten Materialien FeAl_2O_4 , Fe_2GeO_4 und FeV_2O_4 . Bereits nach sehr kurzer Mahldauer, im Falle von FeV_2O_4 nach nur 90 Sekunden (siehe Kapitel 4.2), kommt es zur Bildung einer (oder eventuell mehrerer) Fe^{3+} -haltiger Phasen. Diese Phasen scheinen bevorzugt in einer Spinellstruktur zu entstehen (Magnetit, bzw. Maghemit) und werden bei länger Mahldauer, wie bei den Mahlungen von FeAl_2O_4 zu beobachten, partiell zu metallischem Eisen reduziert (siehe Kapitel 4.2). Die Materialien zeigen unterschiedliche Stabilitäten während der Mahlung, FeV_2O_4 ist bereits nach 30 min Mahldauer weitgehend amorphisiert, während Fe_2GeO_4 noch gut sichtbare Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt (siehe Kapitel 4.2). Die bei der Mahlung abnehmende Partikelgröße und der damit vergrößerte Anteil der oberflächennahen Atome führt zu einer Zunahme der Spinunordnung, wie am Beispiel des FeAl_2O_4 (siehe Kapitel 4.2) gezeigt. Um den Einfluss des Mahlwerkzeugs besser zu verstehen, sind noch weitergehende Untersuchungen nötig. Die bei der Bestimmung der Phasen noch vorhandenen Unsicherheiten sollten durch weitergehende Messungen ausgeräumt werden, um eventuell zu einem Verständnis des Reaktionsmechanismus zu gelangen.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Natriumkonzentration auf die Zinnplätze innerhalb einer Glasstruktur zeigten sich Unterschiede für die Sn^{2+} - und Sn^{4+} -Ionen. Die bei den Sn^{2+} -Spezies beobachteten, relativ großen Effekte deuten auf eine räumliche Nähe zu den Änderungen, die durch die Natriumionen verursacht werden. Die Unempfindlichkeit der Sn^{4+} -Ionen ist ein guter Hinweis darauf, dass sich bereits bei kleinen Natriumkonzentrationen viele Natriumionen in der Nähe der $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Einheiten aufhalten. Ein gutes Argument dafür ist die fast völlige Unlöslichkeit von SnO_2 in SiO_2 ohne Zugabe von Glaswandlern, da Sn^{4+} eine bekannte Vorliebe für oktaedrische Plätze aufweist. Die oktaedrischen Plätze lassen sich ohne Strukturänderungen nicht im tetraedrisch aufgebauten SiO_2 Gitter unterbringen. Sn^{2+} -Ionen hingegen treten nur auf tetraedrischen Plätzen auf und zeigen in SiO_2 eine große Löslichkeit [105].

Die Untersuchungen des Einflusses der Aluminiumkonzentration auf die Sn^{4+} -Ionen zeigten deutliche Effekte, die darauf hindeuten, dass die Sn^{4+} und die Al^{3+} -Ionen einander räumlich

sehr nahe sind. Eine ausführlichere Untersuchung dieser Systeme verspricht interessante Erkenntnisse hinsichtlich der Bildung der entsprechenden Glasstrukturen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine einfache lokale Bindungstheorie vorgeschlagen, die einen direkten Zusammenhang zwischen der lokalen Elektronenverteilung am Sn^{2+} -Ion und der Asymmetrie in ^{119}Sn Mössbauerspektren herstellt. Aus den Parametern der Anpassung an die gemessenen Mössbauerspektren können die lokalen Elektronenverteilungen der beteiligten Sn^{2+} -Ionen ermittelt werden. Zur Prüfung des Gültigkeitsbereiches sind weitere Vergleiche mit bekannten Kristallstrukturen nötig.

Anhang A

Spinelle

A.1 Spinelle

Im Folgenden sind Tabellen der Fitparameter für die in dieser Arbeit untersuchten Spinelle aufgelistet, sofern die Parameter nicht in Kapitel 4.1 ff. vorkommen. Wichtig dabei ist, dass diese Angaben relativ zu Eisen in Platin/Rhodium angegeben sind und die Linienbreiten als halbe Breite bei halber Höhe dargestellt sind.

A.1.1 FeAl_2O_4

FeAl_2O_4 bei Raumtemperatur

Mahl- dauer	HWHM (mm/s)	Platz bzw. Ion	Fläche (%)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta E_Q\rangle$ (mm/s)	$\sigma_{\langle\Delta E_Q\rangle}$ (mm/s)
0 min	0,164	$\text{Fe}^{2+}[\text{B}]$	8,5	0,920	1,999	0,150
		$\text{Fe}^{2+}[\text{B}]_t$	19,1	0,674	1,891	0,209
		$\text{Fe}^{2+}(\text{A})$	25,7	1,128	1,480	0,329
		$\text{Fe}^{2+}(\text{A})_t$	46,7	0,714	1,249	0,484
5 min	0,194	Fe^{2+}	17,2	0,838	2,456	0,117
P6		Fe^{2+}	27,8	1,033	0,882	0,495
WC		Fe^{2+}	39,5	0,796	2,003	0,422
Ar 550		Fe^{3+}	15,5	0,062	0,317	0,158

Tabelle A.1: Fitparameter bei Raumtemperatur für FeAl_2O_4 unter Verwendung von Voigtprofilen. $(\text{A})_t$ bzw. $[\text{B}]_t$ stehen für die trigonal verzerrten Plätze.

Mahl- dauer	HWHM (mm/s)	Platz bzw. Ion	Fläche (%)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta E_Q\rangle$ (mm/s)	$\sigma_{\langle\Delta E_Q\rangle}$ (mm/s)	$\langle H \rangle$ (T)	$\sigma_{\langle H \rangle}$ (T)
10 min P6 WC Ar 550	0,197	Fe ²⁺	22,5	0,836	2,481	0,153		
		Fe ²⁺	27,6	1,076	0,803	0,429		
		Fe ²⁺	29,9	0,831	1,956	0,324		
		Fe ³⁺	20,0	0,027	0,334	0,200		
20 min P6 WC Ar 550	0,176	Fe ²⁺	21,2	0,849	2,452	0,172		
		Fe ²⁺	26,5	1,073	0,769	0,406		
		Fe ²⁺	31,6	0,838	1,951	0,317		
		Fe ³⁺	20,8	0,036	0,326	0,211		
30 min AGO2 Steel Air 700	0,168	Fe ²⁺	22,2	0,854	2,427	0,187		
		Fe ²⁺	13,6	1,029	0,653	0,358		
		Fe ²⁺	39,2	0,850	1,819	0,382		
		Fe ³⁺	13,0	0,053	0,394	0,202		
		Fe ⁰	12,0	-0,105	0	-		
							32,575	1,648
60 min P6 WC Ar 550	0,141	Fe ²⁺	22,6	0,862	2,342	0,319		
		Fe ²⁺	13,6	1,048	0,665	0,398		
		Fe ²⁺	17,4	0,838	1,722	0,350		
		Fe ³⁺	14,8	0,038	0,401	0,239		
		Fe ⁰	17,9	-0,113	0	-		
		Fe ⁰	13,8	-0,105	0	-		
							26,017 33,445	10,25 0,275
70 min P6 WC Ar 550	0,135	Fe ²⁺	19,5	0,888	2,297	0,359		
		Fe ²⁺	7,59	1,040	0,664	0,423		
		Fe ²⁺	14,0	0,791	1,783	0,413		
		Fe ³⁺	10,6	0,018	0,419	0,220		
		Fe ⁰	26,6	-0,098	0	-		
		Fe ⁰	21,8	-0,106	0	-		
							27,023 33,479	10,117 0,404

Tabelle A.2: Fitparameter bei Raumtemperatur für FeAl₂O₄ unter Verwendung von Voigtprofilen.

Mahl- dauer	Ion	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	H (T)	$e^2qQ/2$ (mm/s)	Linien- breite (mm/s)	ϕ_H (°)	θ_H (°)	Fläche (%)
5 min	Fe ²⁺	1,053	15,95	0,155*	0,526	0*	0*	16,55
	Fe ²⁺	0,930	17,86	3,969*	0,802	0*	57,45*	21,39
	P6	1,046	12,97	-3,08*	0,600	0*	62,2*	41,68
	WC	0,422	49,53	0*	0,284	0*	0*	3,63
	Ar 550	0,323	45,81	0*	0,409	0*	0*	7,68
	Fe ³⁺	0,394	38,88	0*	0,820	0*	0*	9,06
10 min	Fe ²⁺	1,053	15,95	0,155*	0,526	0*	0*	16,65
	Fe ²⁺	0,930	17,86	3,969*	0,802	0*	57,45*	25,07
	P6	1,046	12,97	-3,08*	0,600	0*	62,2*	28,90
	WC	0,422	49,53	0*	0,284	0*	0*	6,86
	Ar 550	0,323	45,81	0*	0,409	0*	0*	9,83
	Fe ³⁺	0,394	38,88	0*	0,820	0*	0*	12,70
20 min	Fe ²⁺	1,052	16,98	0,343	0,749	0*	0*	23,47
	Fe ²⁺	0,930	23,40	4,180	1,006	0*	61,4	21,92
	P6	1,046	14,97	-3,42	0,830	0*	53,3	28,76
	WC	0,467	50,08	0*	0,445	0*	0*	8,32
	Ar 550	0,429	47,39	0*	0,620	0*	0*	9,64
	Fe ³⁺	0,394	43,41	0*	0,677	0*	0*	7,91
60 min	Fe ²⁺	1,053*	11,61	0,967	0,825	0*	0*	9,41
	Fe ²⁺	0,930*	17,16	4,005	0,989	0*	50,32	33,21
	P6	1,046*	8,21	-4,364	0,526	0*	64,72	10,92
	WC	0,383	50,99	0*	0,281	0*	0*	3,39
	Ar 550	0,316	47,40	0*	0,509	0*	0*	10,05
	Fe ³⁺	0,394*	39,80	0*	0,994	0*	0*	7,91
70 min	Fe ⁰	0,034	34,48	0*	0,384	0*	0*	25,12
	Fe ²⁺	1,053*	11,17	1,197	0,612	0*	0*	14,44
	Fe ²⁺	0,930*	18,46	3,564	0,607	0*	50,32*	19,09
	P6	1,046*	8,66	-4,275	0,406	0*	64,71*	9,97
	WC	0,383*	49,23	0*	0,361	0*	0*	3,79
	Ar 550	0,316*	44,49	0*	0,442	0*	0*	3,83
	Fe ³⁺	0,394*	35,17	0*	1*	0*	0*	16,86
	Fe ⁰	0,019	34,42	0*	0,260	0*	0*	32,03

Tabelle A.3: Fitparameter bei 7 K für FeAl₂O₄ unter Verwendung von „powdered Crystallites“-Sites der „Full Static Harmonian Site Analysis“ von RECOIL [44]. Zur Reduzierung der Parameterzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt.

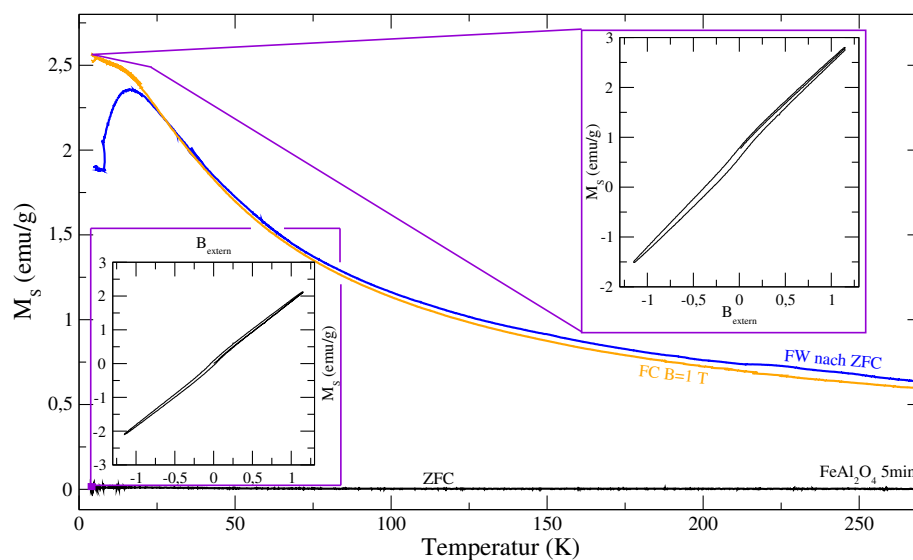


Abbildung A.1: Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 5 min Mahldauer in der P6.

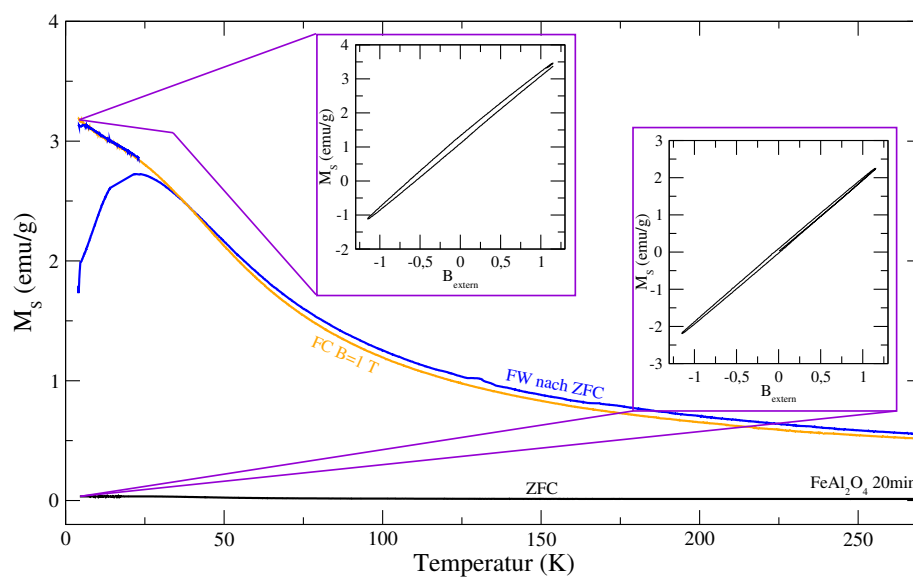


Abbildung A.2: Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 20 min Mahldauer in der P6.

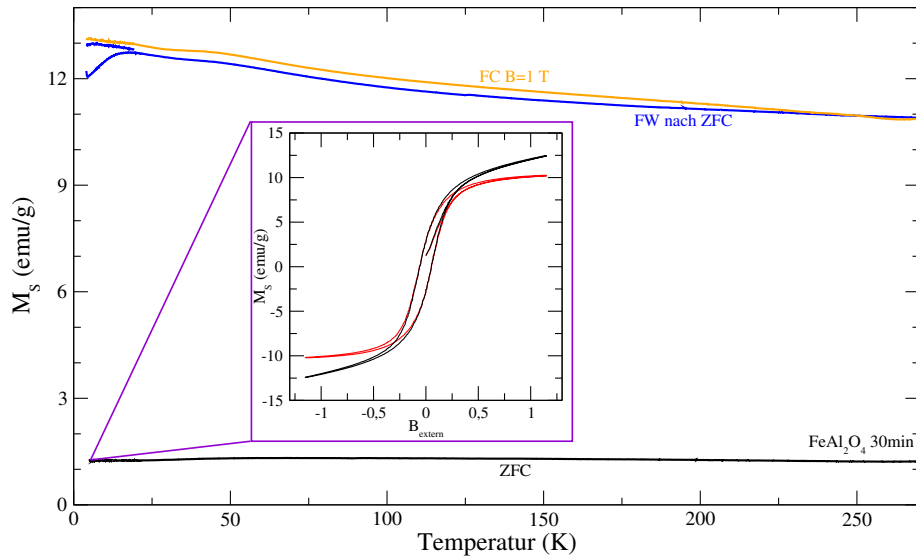


Abbildung A.3: Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 30 min Mahldauer in der AGO2. Die Hysteresemessung bei 4 K wurde mit (schwarze Kurve) und ohne paramagnetischem Anteil (rote Kurve) dargestellt.

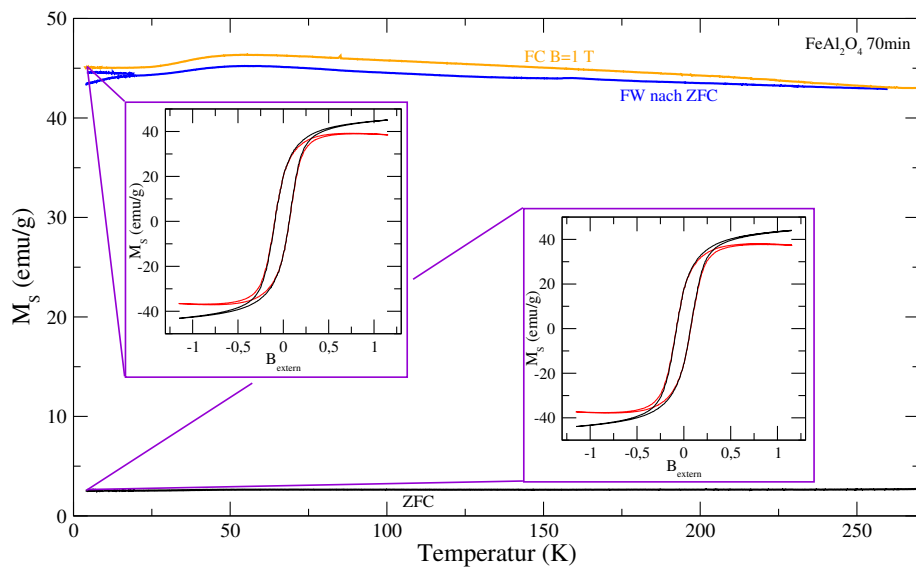


Abbildung A.4: Magnetisierungsmessung von FeAl_2O_4 nach 70 min Mahldauer in der P6. Die Hysteresemessung bei 4 K wurde mit (schwarze Kurve) und ohne paramagnetischem Anteil (rote Kurve) dargestellt.

A.1.2 Fe₂GeO₄

Fe₂GeO₄ bei Raumtemperatur

Mahl- dauer	HWHM (mm/s)	Platz bzw. Ion	Fläche (%)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta E_Q\rangle$ (mm/s)	$\sigma_{\langle\Delta E_Q\rangle}$ (mm/s)
10 min	0,165	Fe ²⁺	39	0,726	1,665	0,413
P6		Fe ²⁺	36	0,825	2,260	0,249
WC		Fe ²⁺	17	0,652	0,513	0,388
Ar 550		Fe ³⁺	8,2	0,118	0,246	0,160
20 min	0,161	Fe ²⁺	35	0,691	1,576	0,417
P6		Fe ²⁺	42	0,832	2,172	0,308
WC		Fe ²⁺	13,9	0,665	0,353	0,235
Ar 550		Fe ³⁺	8,9	0,138	0,226	0,001
30 min	0,137	Fe ²⁺	43,9	0,959	2,705	0,105
P6		Fe ²⁺	26,2	0,899	2,229	0,328
WC		Fe ²⁺	12,6	1,149	0,710	0,392
Ar 550		Fe ³⁺	17,3	0,110	0,404	0,278
30 min	0,179	Fe ²⁺	41,3	0,996	2,794	0,000
AGO2		Fe ²⁺	32,5	0,938	2,268	0,387
Steel		Fe ²⁺	11,7	1,193	0,748	0,381
Air		Fe ³⁺	14,6	0,110	0,426	0,313

Tabelle A.4: Fitparameter bei Raumtemperatur für Fe₂GeO₄ unter Verwendung von Voigtprofilen.

Fe₂GeO₄ bei ~ 7 K

Mahl- dauer	Ion	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	H (T)	$e^2qQ/2$ (mm/s)	Linien- breite (mm/s)	ϕ_H (°)	θ_H (°)	Fläche (%)
5 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,053	15,95	0,155*	0,526	0*	0*	16,55
	Fe ²⁺	0,930	17,86	3,969*	0,802	0*	57,45*	21,39
	Fe ²⁺	1,046	12,97	-3,08*	0,600	0*	62,2*	41,68
	Fe ³⁺	0,422	49,53	0*	0,284	0*	0*	3,63
	Fe ³⁺	0,323	45,81	0*	0,409	0*	0*	7,68
	Fe ³⁺	0,394	38,88	0*	0,820	0*	0*	9,06
10 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,280	16,36	-2,430	0,412	0,264	83,5	18,40
	Fe ²⁺	1,240	23,60	0*	2,830	0*	0*	59,96
	Fe ³⁺	0,385	50,53	0*	0,275	0*	0*	6,04
	Fe ³⁺	0,365	47,18	0*	0,735	0*	0*	15,60
30 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,251	16,03	-2,61	0,350*	0,264*	87,7	17,10
	Fe ²⁺	1,390	19,80	0*	2,000*	0*	0*	40,37
	Fe ²⁺	1,28*	16,20	-2,21	0,350*	0*	0*	3,24
	Fe ³⁺	0,387	49,67	0*	0,473	0*	0*	16,31
	Fe ³⁺	0,36*	40,40	0*	1,360	0*	0*	22,97

Tabelle A.5: Fitparameter bei 7 K für Fe₂GeO₄ unter Verwendung von „powdered Crystallites“-Sites der „Full Static Harmonian Site Analysis“ von RECOIL [44]. Zur Reduzierung der Parameterzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt.

Fe₂GeO₄ bei ~ 2,6 K

Mahl- dauer	Ion	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	H (T)	$e^2qQ/2$ (mm/s)	Linien- breite (mm/s)	ϕ_H (°)	θ_H (°)	Fläche (%)
10 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,208	16,88	0*	0,331	0*	0*	5,35
	Fe ²⁺	1,790*	15,43	2,514	0,284*	0*	27,8	7,16
	Fe ²⁺	1,790*	14,89	1,274	0,292*	0,824	57,2	8,10
	Fe ²⁺	1,099	15,21	-3,300	0,344*	0*	100,5	13,22
	Fe ²⁺	0,879	27,50	0,950	1,134	0*	0*	23,36
	Fe ³⁺	0,389*	41,43	0*	1,293	0*	0*	20,21
	Fe ³⁺	0,389*	49,78	0*	0,589	0*	0*	22,59
30 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,667	24,93	0*	0,319	0*	0*	2,87
	Fe ²⁺	1,912	16,31	2,021	0,503	0*	45,7	17,67
	Fe ²⁺	1,922	14,53	0,370	0,097	2,0	49,1	0,76
	Fe ²⁺	1,022	14,88	-2,959	0,461	0*	98,7	19,52
	Fe ²⁺	0,740	29,00	1,076	1,303	0*	0*	21,66
	Fe ³⁺	0,389*	40,59	0*	1,187	0*	0*	15,84
	Fe ³⁺	0,389*	49,18	0*	0,591	0*	0*	21,67

Tabelle A.6: Mössbauer Fitparameter für Fe₂GeO₄ bei ~ 2,6 K unter Verwendung von „powdered Crystallites“-Sites der „Full Static Harmonian Site Analysis“ von RECOIL [44]. Zur Reduzierung der Parameterzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt.

Fe₂GeO₄ bei ~ 2,6 K und externem Magnetfeld 5,5 T

Mahl- dauer	Ion	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	H (T)	$e^2qQ/2$ (mm/s)	Linien- breite (mm/s)	Fläche (%)	θ_{gh} (°)
10 min	Fe ²⁺	0,845*	11,91	0,32	0,323	9,10	0,9
	Fe ²⁺	1,414*	20,55	0,002	1,122*	47,23	~ 0
	P6	Fe ³⁺	0,357*	21,80	-5,344	0,461	83
	WC	Fe ³⁺	0,338*	53,02*	0*	0,55*	60*
	Ar 550	Fe ³⁺	0,438*	46,84*	0*	0,55*	60*
30 min	Fe ²⁺	2,253*	17,31*	1,265*	0,2*	8,83	90*
	Fe ²⁺	1,342*	20,03*	0,003*	0,542*	9,43	4*
	Fe ²⁺	0,779*	12,85*	0*	0,416*	13,93	0,25*
	P6	Fe ²⁺	1,268*	24,76*	0*	1,151*	0*
	WC	Fe ³⁺	0,411*	29,67*	0*	0,971*	0*
	Ar 550	Fe ³⁺	0,088*	53,13*	0*	0,499*	0*
		Fe ³⁺	0,386*	46,52*	0*	0,932*	0*

Tabelle A.7: Mössbauer Fitparameter für Fe₂GeO₄ bei ~ 2,6 K und einem externem Magnetfeld von B = 5,5 T unter Verwendung von „powdered Crystallites“-Sites der „Full Static Harmonian Site Analysis“ von RECOIL [44]. Zur Reduzierung der Parameterzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt; der * steht für konstantgehaltene Parameter.

Magnetisierungsmessungen an Fe_2GeO_4

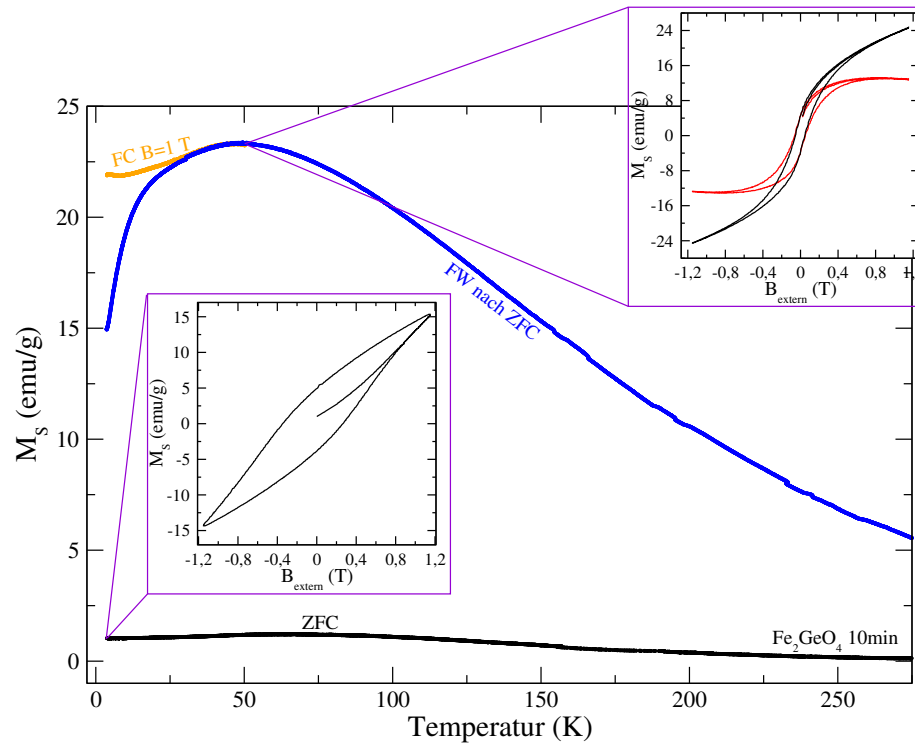


Abbildung A.5: Magnetisierungsmessung von Fe_2GeO_4 nach 10 min Mahldauer in der P6.

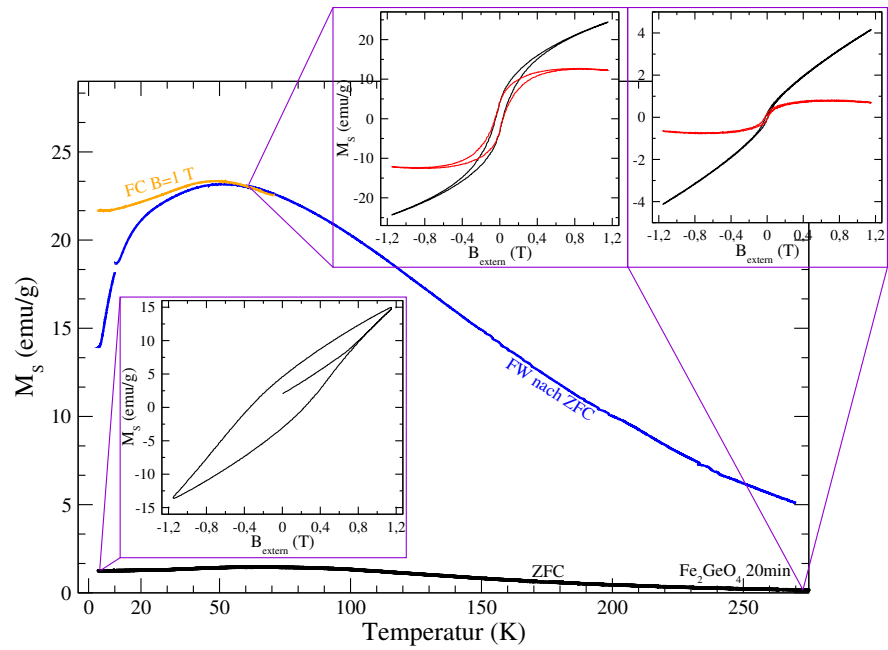


Abbildung A.6: Magnetisierungsmessung von Fe_2GeO_4 nach 20 min Mahldauer in der P6.

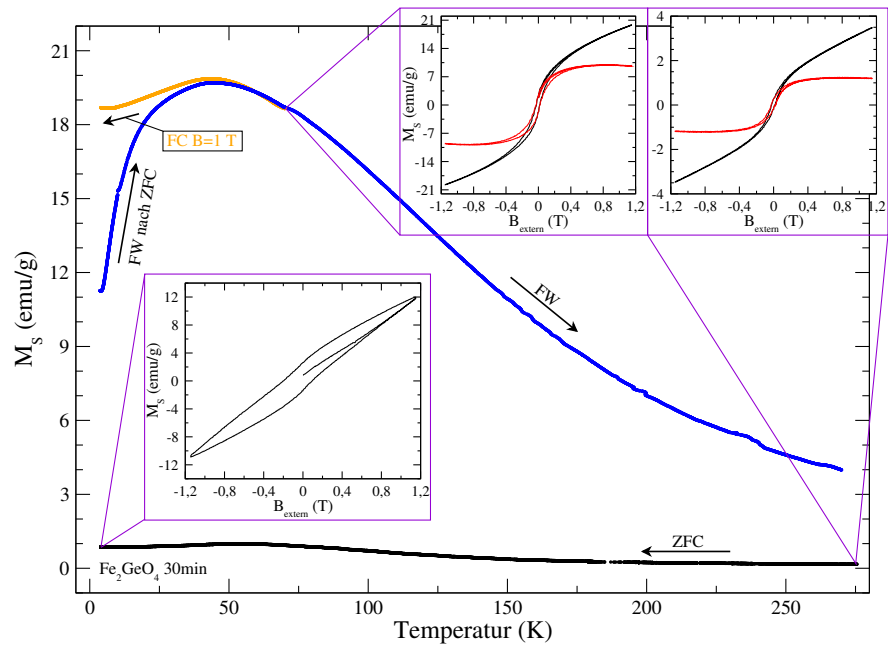


Abbildung A.7: Magnetisierungsmessung von Fe_2GeO_4 nach 30 min Mahldauer in der AGO2.

A.1.3 FeV_2O_4

FeV_2O_4 bei Raumtemperatur

Mahl- dauer	HWHM (mm/s)	Platz bzw. Ion	Fläche (%)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta E_Q\rangle$ (mm/s)	$\sigma_{\langle\Delta E_Q\rangle}$ (mm/s)
1,5 min	0,159	Fe^{2+}	30	0,753	1,557	0,323
		Fe^{2+}	10	0,788	2,120	0,146
		Fe^{2+}	28	0,764	0,787	0,293
		Fe^{2+}	32	0,532	0,477	0,324
5 min	0,162	Fe^{2+}	20	0,782	1,687	0,255
		Fe^{2+}	9	0,787	2,154	0,097
		Fe^{2+}	32	0,814	0,909	0,320
		Fe^{2+}	39	0,529	0,605	0,392
10 min	0,168	Fe^{2+}	29	0,755	1,506	0,308
		Fe^{2+}	11	0,783	2,110	0,160
		Fe^{2+}	18	0,819	0,668	0,235
		Fe^{3+}	16	0,427	0,779	0,275
		Fe^{3+}	27	0,359	0,250	0,058
30 min	0,098	Fe^{2+}	24	0,829	1,851	0,383
		Fe^{2+}	0	0,868	1,571	0,983
		Fe^{2+}	30	0,816	1,046	0,424
		Fe^{3+}	21	0,347	1,018	0,378
		Fe^{3+}	18	0,348	0,328	0,194
		Fe^{3+}	1,6	1,012	3,754	0,063

Tabelle A.8: Fitparameter bei Raumtemperatur für FeV_2O_4 unter Verwendung von Voigtprofilen.

FeV₂O₄ bei ~ 7 K

Mahl- dauer	Ion	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	H (T)	$e^2qQ/2$ (mm/s)	Linien- breite (mm/s)	ϕ_H (°)	θ_H (°)	Fläche (%)
90 sec P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	0,985	9,50	3,147	0,369	27,7	24,4	62,04
	Fe ²⁺	0,544	7,67	6,636	0,289	<0,1	0	8,88
	Fe ²⁺	0,509	35,17	0*	0,610	0*	0*	8,43
	Fe ³⁺	0,350	47,45	0*	0,344	0*	0*	16,01
	Fe ³⁺	0,231	43,17	0*	0,320	0*	0*	4,65
5 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,009	9,86	3,075	0,397	35,9	26,9	46,57
	Fe ²⁺	0,498	7,68	6,667	0,320	<0,1	0	11,09
	Fe ²⁺	0,450	36,40	0*	1,190	0*	0*	20,85
	Fe ³⁺	0,374	46,75	0*	0,362	0*	0*	13,26
	Fe ³⁺	0,330	44,43	0*	0,440	0*	0*	8,23
10 min P6 WC Ar 550	Fe ²⁺	1,129	13,01	3,230	0,623	19,8	27,30	24,39
	Fe ²⁺	0,671	8,44	7,170	1,430	0*	0*	33,05
	Fe ³⁺	0,404	47,64	0*	0,273	0*	0*	14,50
	Fe ³⁺	0,395	44,04	0*	0,534	0*	0*	28,05

Tabelle A.9: Fitparameter bei 7 K für FeV₂O₄ unter Verwendung von „powdered Crystallites“-Sites der „Full Static Harmonian Site Analysis“ von RECOIL [44]. Zur Reduzierung der Parameterzahl wurde $\eta = 0$ gesetzt.

Magnetisierungsmessungen an FeV_2O_4

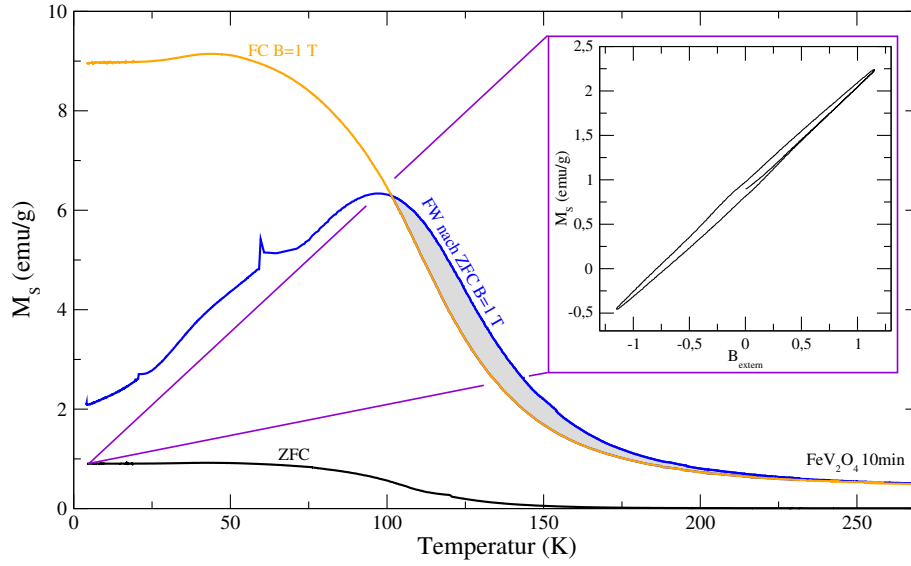


Abbildung A.8: Magnetisierungsmessung von FeV_2O_4 nach 10 min Mahldauer in der P6.

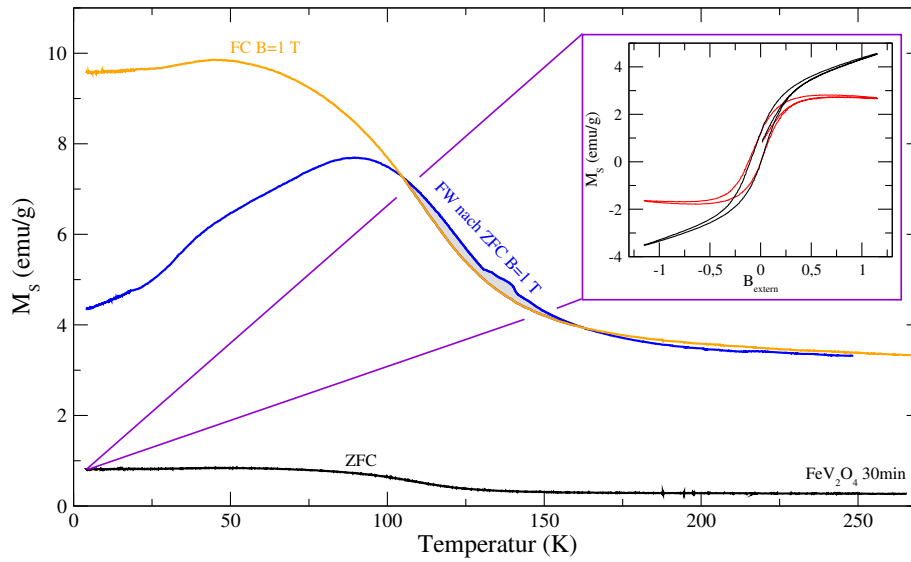


Abbildung A.9: Magnetisierungsmessung von FeV_2O_4 nach 30 min Mahldauer in der AGO2.

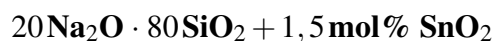
Anhang B

Gläser

B.1 Gläser

Tabellen der Fitparameter für die in dieser Arbeit untersuchten Glassorten.

B.1.1 Natrium-Silikatgläser

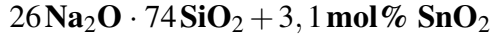


Temp	HWHM	δ_0	δ_1	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$
298	0,469	4,840*	-1,099	1,895	0,143	2,758
373	0,431	4,840*	-1,124	1,866	0,134	2,743
473	0,469	4,840*	-1,158	1,812	0,106	2,743
573	0,433	4,840*	-1,210	1,776	0,139	2,690
673	0,429	4,840*	-1,262	1,724	0,128	2,663

Tabelle B.1: Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2 + 1,5 \text{ mol\% SnO}_2$

Temp	HWHM	δ_0	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$
298	0,469	-0,280	0,000	0,400
373	0,431	-0,290	0,318	0,280
473	0,469	-0,314	0,328	0,170
573	0,433	-0,345	0,200	0,380
673	0,429	-0,363	0,330	0,200

Tabelle B.2: Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2 + 1,5 \text{ mol\% SnO}_2$



Temp	HWHM	δ_0	δ_1	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$
298	0,419	4,840*	-1,094	1,937	0,154	2,721
373	0,426	4,840*	-1,135	1,873	0,125	2,713
473	0,370	4,840*	-1,171	1,846	0,158	2,679
573	0,398	4,840*	-1,212	1,798	0,138	2,661
673	0,420	4,840*	-1,244	1,780	0,040	2,630

Tabelle B.3: Fitparameter für Sn²⁺-Ionen in 26Na₂O · 74SiO₂ + 3,1 mol% SnO₂

Temp	HWHM	δ_0	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$
298	0,419	-0,249	0,394	0,247
373	0,426	-0,273	0,381	0,193
473	0,370	-0,299	0,368	0,297
573	0,398	-0,323	0,377	0,175
673	0,420	-0,349	0,353	0,200

Tabelle B.4: Fitparameter für Sn⁴⁺-Ionen in 26Na₂O · 74SiO₂ + 3,1 mol% SnO₂

B.1.2 Natrium-Kalzium-Silikatgläser



Temp	HWHM	δ_0	δ_1	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$
298	0,405	4,840	-1,068	1,895	0,138	2,817
373	0,409	4,840	-1,090	1,870	0,139	2,801
473	0,386	4,840	-1,123	1,840	0,157	2,774
573	0,408	4,840	-1,136	1,841	0,152	2,748
673	0,349	4,840	-1,188	1,768	0,173	2,739

Tabelle B.5: Fitparameter für Sn²⁺-Ionen in 10Na₂O · 10CaO · 80SiO₂ + 2,4 mol% SnO₂

Temp	HWHM	δ_0	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$
298	0,405	-0,262	0,413	0,222
373	0,409	-0,280	0,403	0,242
473	0,386	-0,306	0,398	0,294
573	0,408	-0,336	0,387	0,220
673	0,349	-0,359	0,370	0,400

Tabelle B.6: Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 80\text{SiO}_2 + 2,4 \text{ mol\% SnO}_2$



Temp	HWHM	δ_0	δ_1	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$
298	0,393	4,840	-1,083	1,897	0,151	2,785
473	0,391	4,840	-1,137	1,863	0,175	2,721
573	0,419	4,840	-1,173	1,814	0,171	2,713
673	0,412	4,840	-1,192	1,800	0,180	2,693
773	0,412	4,840	-1,186	1,880	0,120	2,610

Tabelle B.7: Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2 + 2,5 \text{ mol\% SnO}_2$

Temp	HWHM	δ_0	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$
298	0,393	-0,252	0,433	0,303
473	0,391	-0,303	0,390	0,290
573	0,419	-0,327	0,412	0,130
673	0,412	-0,352	0,395	0,190
773	0,412	-0,378	0,365	0,160

Tabelle B.8: Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2 + 2,5 \text{ mol\% SnO}_2$



Temp	HWHM	δ_0	δ_1	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$
298	0,4	4,840	-1,092	1,913	0,132	2,751
373	0,4	4,840	-1,116	1,895	0,178	2,725
473	0,4	4,840	-1,127	1,904	0,206	2,694
573	0,4	4,840	-1,143	1,903	0,157	2,664
673	0,4	4,840	-1,228	1,799	0,165	2,631

Tabelle B.9: Fitparameter für Sn²⁺-Ionen in 20Na₂O · 10CaO · 70SiO₂ + 3,0 mol% SnO₂

Temp	HWHM	δ_0	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$
298	0,4	-0,245	0,410	0,182
373	0,4	-0,266	0,402	0,311
473	0,4	-0,290	0,000	0,600
573	0,4	-0,318	0,389	0,195
673	0,4	-0,342	0,381	0,296

Tabelle B.10: Fitparameter für Sn⁴⁺-Ionen in 20Na₂O · 10CaO · 70SiO₂ + 3,0 mol% SnO₂



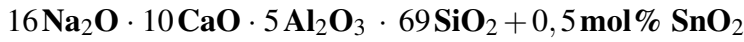
Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$
298	0,450	4,840	-1,103	1,954	0,143	2,684
373	0,450	4,840	-1,107	1,979	0,177	2,649
473	0,450	4,840	-1,167	1,904	0,139	2,618
573	0,450	4,840	-1,164	1,974	0,191	2,542
673	0,450	4,840	-1,204	1,856	0,141	2,606

Tabelle B.11: Fitparameter für Sn²⁺-Ionen in 26Na₂O · 10CaO · 64SiO₂ + 2,4 mol% SnO₂

Temp	HWHM	δ_0	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$
298	0,450	-0,230	0,400	0,345
373	0,450	-0,253	0,392	0,316
473	0,450	-0,277	0,382	0,286
573	0,450	-0,310	0,355	0,334
673	0,450	-0,333	0,382	0,177

Tabelle B.12: Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $26\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 64\text{SiO}_2 + 2,4 \text{ mol\% SnO}_2$

B.1.3 Aluminium-Natrium-Kalzium-Silikatgläser

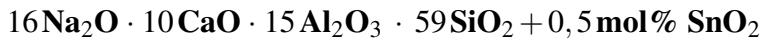


Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\langle \Delta E_Q \rangle}$
293	0,423	4,840*	-1,065	1,920	0,150	2,794	1,920	0,150

Tabelle B.13: Fitparameter für Sn^{2+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% SnO}_2$

Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\langle \Delta E_Q \rangle}$
293	0,423	-0,380*	0,360	0,416	0,141	-0,230	0,417	0,141

Tabelle B.14: Fitparameter für Sn^{4+} -Ionen in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% SnO}_2$

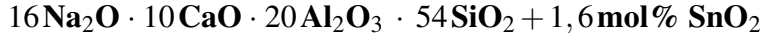


Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\langle \Delta E_Q \rangle}$
298	0,45	4,84*	-1,010	2,020	0,170	2,802	2,018	0,166

Tabelle B.15: Fitparameter für Sn^{2+} in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% SnO}_2$

Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\langle \Delta E_Q \rangle}$
298	0,45	-0,380*	0,390	0,620	0,260	-0,135	0,623	0,261

Tabelle B.16: Fitparameter für Sn^{4+} in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% SnO}_2$



Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\langle \Delta E_Q \rangle}$
298	0,466	4,840*	-0,976*	1,900*	0,170*	2,986	1,900	0,170
373	0,466	4,840*	-0,976*	1,845	0,170*	3,039	1,845	0,170
474	0,457							
573	0,467							
673	0,468							

Tabelle B.17: Fitparameter für Sn²⁺ in 16Na₂O · 10CaO · 15Al₂O₃ · 59SiO₂ + 0,5 mol% SnO₂

Temp	HWHM	δ_0	δ_1	ΔE_Q	$\sigma_{\Delta E_Q}$	$\langle \delta \rangle$	$\langle \Delta E_Q \rangle$	$\sigma_{\langle \Delta E_Q \rangle}$
298	0,466	-0,380*	0,423	0,786	0,246	-0,048	0,786	0,246
373	0,466	-0,380*	0,388	0,776	0,242	-0,079	0,776	0,241
474	0,457	-0,380*	0,352	0,739	0,233	-0,120	0,740	0,232
573	0,467	-0,380*	0,321	0,695	0,208	-0,157	0,695	0,208
673	0,468	-0,380*	0,278	0,704	0,240	-0,184	0,705	0,239

Tabelle B.18: Fitparameter für Sn⁴⁺ in 16Na₂O · 10CaO · 15Al₂O₃ · 59SiO₂ + 0,5 mol% SnO₂

Literaturverzeichnis

- [1] E. A. Edelstein, R. Cammarata. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Institute of Physics Publishing, 1998).
- [2] J. S. Benjamin. *Metall. Trans.*, **1**:(1970) 2943.
- [3] J. S. Benjamin. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, volume 7 (Editor E. D. Capus, R. M. German, Metal Powder Industries Federation, 1990). S. 155.
- [4] The Philological Society, editor. *The Compact Edition of the Oxford English Dictionary* (Oxford University Press, 1971).
- [5] N. Grimes. *Phys. Technol.*, **6**:(1975) 22.
- [6] K. E. Sickafus, J. Wills, N. Grimes. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, no. **12**:(1999) 3279 – 3292.
- [7] T. F. W. Barth, E. Posnjak. *J. Wash. Acad. Sci.*, **21**, no. **12**:(1931) 255 – 258.
- [8] E. Posnjak, T. F. W. Barth. *Phys. Rev.*, **38**:(1931) 2234.
- [9] T. F. W. Barth, E. Posnjak. *Z. Kristallogr.*, **82**:(1932) 325.
- [10] E. J. W. Verway, F. de Boer, J. H. van Santen. *J. Chem. Phys.*, **16**:(1948) 1091.
- [11] F. de Boer, J. H. van Santen, E. J. W. Verway. *J. Chem. Phys.*, **18**:(1950) 1032.
- [12] J. Smit. *Solid State Commun.*, **6**, no. **10**:(1968) 745 – 750.
- [13] D. S. McClure. *J. Phys. Chem. Solids*, **3**:(1957) 311.
- [14] J. D. Dunitz, L. E. Orgel. *J. Phys. Chem. Solids*, **3**:(1957) 318.
- [15] A. Navrotsky, O. J. Kleppa. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**:(1967) 2701.
- [16] H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky. *Am. Mineral.*, **68**, no. **1 - 2/II**:(1983) 181 – 194.
- [17] H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky. *Am. Mineral.*, **69**, no. **7 - 8**:(1984) 733 – 754.

- [18] V. S. Urusov. *Phys. Chem. Miner.*, **9**:(1983) 1.
- [19] R. E. Vandenberghe, G. G. Robbrecht, V. A. M. Brabers. *Phys. Status Solidi (a)*, **34**:(1976) 583.
- [20] L. Néel. *Ann. Phys.*, **4**:(1947) 137 – 198.
- [21] C. G. Shull, E. O. Wollan, W. C. Koehler. *Phys. Rev.*, **84**:(1951) 912.
- [22] R. Venenzuela. *Magnetic Ceramics* (Cambridge University Press, 1994).
- [23] P. W. Anderson (Editor G. T. Rado, H. Suhl, Academic Press, New York, 1963). S. 29.
- [24] G. A. Sawatsky, F. V. D. Woude, A. H. Morrish. *Phys. Rev.*, **187**:(1969) 747.
- [25] E. D. Grave, C. Dauwe, A. Govaert. *Phys. Status Solidi (b)*, **73**:(1976) 527.
- [26] E. D. Grave, A. Govaert, D. Chambaere. *Physica Status*, **96 b**:(1979) 103.
- [27] Z. M. Stadnik, W. Zarek. *Phys. Status Solidi (b)*, **91**:(1979) 83.
- [28] G. T. Rado, H. Suhl, editors (Academic Press, New York, 1963).
- [29] J. Smit, H. P. J. Wijn (John Wiley & Sons, New York, 1959).
- [30] J. M. Hastings, L. M. Corliss. *Reviews of Modern Physics*, **25**:(1953) 114.
- [31] W. F. Brown. *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, no. 1:(1984) 112 – 117.
- [32] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, R. G. Srivastava. *Phys. Rev. B*, **14**:(1976) 2032.
- [33] W. Vogel. *Glaschemie* (Springer Verlag, 1992), 3. Auflage.
- [34] J. K. Lees, P. A. Flinn. *The Journal of Chemical Physics*, **48**, no. 2:(1968) 882–889.
- [35] G. Schatz, A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik* (Teubner Studienbücher, 1997). ISBN 3-519-23079-8.
- [36] R. V. Parish. *Mössbauer Spectroscopy* (Editor D. P. E. Dickson, F. j. Berry, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, 1986).
- [37] A. Lindner. *Drehimpulse in der Quantenmechanik* (Teubner Studienbücher, 1984).
- [38] R. E. Vandenberghe, E. D. Grave. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Volume 3 (Editor G. J. Long, F. Grandjean, Plenum Press, New York, London, 1989).
- [39] M. Mallinson. *J. Appl. Phys.*, **37**:(1966) 2514.

- [40] M. Tanaka, T. Tokoro, Y. Aiyama. *Journal of the Physical Society of Japan*, **21**, no. 2:(1966) 262.
- [41] C. Yagnik, H. Mathur. *J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) Ser.2*, **1**:(1968) 469.
- [42] L. Hughes, A. Navrotsky. *Journal of Solid State Chemistry*, **16**:(1976) 185.
- [43] E. Avvakumov. *Chemistry for Sustainable Development*, **2**:(1994) 1.
- [44] K. Lagarec, D. Rancourt. *Recoil - Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows Ver 1.03*. Department of Physics, University of Ottawa (1999).
- [45] D. Mienert. Magnetisierungsmessungen am Schwer-Fermionen-System $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Ge}_2$, Diplomarbeit (1998).
- [46] M. Sugimoto. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, no. 2:(1999) 269 – 280.
- [47] R. Hill, J. Craig, G. Gibbs. *Phys. Chem. Miner.*, **4**:(1979) 317.
- [48] B. L. Dickson, G. Smith. *Canadian Mineralogist*, **14**:(1976) 206 – 215.
- [49] J. L. Dormann, M. Seqqat, D. Fiorani. *Hyperfine Interactions*, **54**:(1990) 503 – 508.
- [50] W. Roth. *Le Journal de Physique*, **25**:(1964) 507 – 515.
- [51] L. Larsson, H. S. C. O'Neill, H. Annersten. *Eur. J. Mineral.*, **6**:(1994) 39–51.
- [52] K. Ôno, A. Ito. *Journal of the Physical Society of Japan*, **19**:(1964) 899 – 907.
- [53] R. W. G. Wyckoff. *Crystall Structure* (New York, 1965). S. 134.
- [54] M. Rossiter. *J. Phys. Chem. Solids*, **26**:(1965) 775 – 779.
- [55] N. Blaes, H. Fischer, U. Gonser. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **B9**:(1985) 201.
- [56] U. Gonser, P. Gülich, R. Grant, C. Johnson, S. Hafner, F. Fujita. *Mössbauer Spectroscopy*, volume 5 of *Topics in Applied Physics* (Springer Verlag, 1975).
- [57] M. D. Welch, M. A. Cooper, F. C. Hawthorne. *Mineralogical Magazine*, **65**, no. 3:(2001) 441–444.
- [58] F. Varret, P. Imbert. *J. Phys. Chem. Solids*, **35**:(1974) 215 – 222.
- [59] F. Grandjean, A. Gérard. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **15 - 18**:(1980) 1001 – 1002.
- [60] F. Hartmann-Boutron, P. Imbert. *Journal of Applied Physics*, **39**, no. 2:(1968) 775 – 785.

- [61] D. Rogers, R. Arnott, A. Wold, J. Goodenough. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**:(1963) 347 – 360.
- [62] J. Lee, D. Schroerer. *J. Phys. Chem. Solids*, **37**:(1976) 739 – 746.
- [63] F. Menil. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, no. 7:(1985) 763 – 785.
- [64] L. Häggström, H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner, S. Bjarman. *Hyperfine Interactions*, **5**:(1978) 201 – 214.
- [65] P. D. Bakker, E. D. Grave, R. Vandenberghe, L. Bowen. *Hyperfine Interactions*, **54**:(1990) 493– 498.
- [66] R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek. *Hyperfine Interactions*, **139/140**:(2002) 597 – 606.
- [67] N. N. Greenwood, T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall Ltd, 1971).
- [68] V. Šepelák. Nanoscale High-Energy Milled Spinel Ferrites: Structural Disorder-Property Relationships and Thermal Stability, Habilitationsschrift(2001).
- [69] G. Goya, H. Rechenberg, J. Jiang. *Journal of Applied Physics*, **84**, no. 2:(1998) 1101 – 1108.
- [70] R. Kodama, A. Berkowitz, E. McNiff Jr., S. Foner. *Physical Review Letters*, **77**, no. 2:(1996) 394 – 397.
- [71] D. Lin, A. Nunes, C. Majkrzak, A. Berkowitz. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **145**, no. 3:(1995) 343 – 348.
- [72] V. Šepelák, D. Baabe, F. Litterst, K. Becker. *Journal of Applied Physics*, **88**, no. 10:(2000) 5884 – 5893.
- [73] A. B. Woodland, B. J. Wood. *American Mineralogist*, **75**:(1990) 1342 – 1348.
- [74] M. Menzel, V. Šepelák, K. Becker. *Solid State Ionics*, **141 - 142**:(2001) 663 – 669.
- [75] V. Šepelák, M. Menzel, K. Becker. *J. Phys. Chem. B*, **106**:(2002) 6672 – 6678.
- [76] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, F. Litterst, K. Becker. *Acta Metall*, **48**, no. 7:(2003) 961 – 966.
- [77] V. Šepelák, K. Becker. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**:(2000) 155.
- [78] S. Lucchesi, A. D. Giusta, U. Russo. *Mineral. Mag.*, **61**:(1998) 41.
- [79] T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda, H. Asano. *Solid State Commun.*, **81**:(1992) 563.

- [80] H. S. O'Neill. *Eur. J. Mineral.*, (1992) 571.
- [81] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. Chemistry of Solid State Materials (Cambridge University Press, 1994).
- [82] S. Yu, Y. Song, L. Kiss, L. Vince. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **203**:(1999) 316–318.
- [83] D. Rancourt, J. Ping. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **58**, no. 1:(1991) 85 – 97.
- [84] D. Rancourt. *Phys. Chem. Minerals*, **21**:(1994) 244 – 249.
- [85] D. Rancourt, J. Ping, R. Berman. *Phys. Chem. Minerals*, **21**:(1994) 258 – 267.
- [86] K. Lagarec, D. Rancourt. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **129**:(1997) 266 – 280.
- [87] D. Barb. *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie* (Editor W. Meisel, Akademie-Verlag, 1980).
- [88] A. Lechtenböhmer, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth. *Glastech. Ber.*, **55**:(1982) 161–166.
- [89] H. Dannheim, H. J. Oel, G. Tomandl. *Glastech. Ber.*, **49**:(1976) 170.
- [90] B. Kamp. Beiträge zur Sensorik redox-aktiver Gase, Promotionsarbeit (2002).
- [91] F. Lawson. *Nature*, **215**:(1967) 955 – 956.
- [92] D. Rancourt. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **44**, no. 2:(1989) 199 – 210.
- [93] J. Ping, D. Rancourt. *Hyperfine Interactions*, **92**, 1203 - 1207.
- [94] P. Flinn. *Mössbauer Isomer Shifts* (Editor G.K. Shenoy and F.E. Wagner, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1978).
- [95] J. K. Lees, P. A. Flinn. *J. Chem. Phys.*, **48**, no. 2:(1968) 882–889.
- [96] H. Micklitz, P. Barrett. *Phys. Rev. B* **5**, page 1704.
- [97] G. S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczer-Koller. *Physical Review B*, **19**, no. 3:(1979) 1369–1373.
- [98] T. Nishida. *Hyperfine Interactions*, **95**:(1995) 23–39.
- [99] T. Nishida. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **182**, no. 2:(1994) 451–476.

- [100] T. Nishida. *J. Non-Cryst. Solids*, **177**:(1994) 257–268.
- [101] A. G. Appleyard. *Transfer Report Liverpool John Moores University*.
- [102] J. D. Donladson, B. J. Senior. *J. Chem. Soc. A*, page 1798.
- [103] K. F. E. Williams, C. E. Johnson, D. Nikolov. *J. Non-Crystalline Solids*, **242**, no. 2 - 3:(1998) 183 – 188.
- [104] M. Gao, Z. Zhang, L. Li. *J. Non-Crystalline Solids*, **80**:(1986) 319.
- [105] J. A. Johnson, C. E. Johnson, K. F. E. Williams. *Hyperfine Interactions*, **95**:(1995) 41–51.
- [106] C. Schultz-Münzenberg. *Bindungszustände von polyvalenten Zusätzen in einfachen oxidischen Gläsern*. Promotionsarbeit (1998).
- [107] J. M. Williams, S. D. Forder, J. O. Isard. *Struct. Non-Cryst. Mater. Proc. Int. Conf.*, page 221. 2.
- [108] D. Niemeier, H. Mehner, U. Bismayer. *Physica Status Solidi B*, **211**:(1999) 581–594.
- [109] W. H. Baur. *Acta Crystallogr.*, **9**:(1956) 515 – 520.
- [110] K. F. E. Williams, C. E. Johnson, J. A. Johnson. *J. Phys.:Condens Matter*, **7**, no. 49:(1995) 9485 – 9498.
- [111] A. A. Maradudin, P. A. Flinn, S. L. Ruby. *Phys. Rev.*, **126**:(1962) 9.
- [112] G. M. Rothberg, S. Guimard, N. Benczer-Koller. *Rhys. Rev. B*, **1**:(1970) 136.